

UNIVERSITETET I OSLO
Kjemisk institutt

**DFT-modellering
og
transportstudier
av protoner i
blybaserte
perovskitter**

Masteroppgave
i Materialkjemi

Materialer og Energi
for Fremtiden

Tor Svendsen
Bjørheim

1. juni 2008



Forord

Denne masteroppgaven representerer en del av mastergradsstudiet Materialer og Energi for Fremtiden med studieretning Materialkjemisk ved Kjemisk Institutt, Universitetet i Oslo. Arbeidet er utført ved Senter for Materialvitenskap og Nanoteknologi i perioden august 2006 til juni 2008.

Jeg ønsker spesielt å takke mine to veiledere professor Truls E. Norby og professor Svein Stølen for inspirasjon og støtte gjennom hele arbeidet, spesielt gjennom interessante og motiverende diskusjoner. Jeg ønsker også å takke Akihiko Kuwabara for uvurderlige diskusjoner og innspill i sammenheng med den teoretiske delen av denne oppgaven. Videre ønsker jeg å takke Reidar Haugsrud, Christian Kjølseth og Harald Fjeld for verdifulle diskusjoner i sammenheng med tolkning av eksperimentelle resultater og all praktisk hjelp på labben, Istaq Ahmed ved Chalmers, Sverige for syntese av den udopede PbZrO_3 -prøven benyttet i oppgaven, Sissel Jørgensen for støtte og opplæring i bruk av SEM, samt alle andre ved gruppen for faststoffelektrokjemisk ved Universitetet i Oslo.

For givende samtaler og diskusjoner ønsker jeg også å takke min kontorkompis Anders W. B. Skilbred og medstudent Wen Xing. Sist, men ikke minst vil jeg takke min familie, og min kjære samboer Hanne Ø. Halsan for moralsk støtte, og for å ha holdt ut med meg de siste månedene.

Denne oppgaven er skrevet ved bruk av dokumentediteringssystemet \LaTeX . Kilde-koden til hele eller deler av dokumentet er tilgjengelig ved forespørsel. Leseren gjøres oppmerksom på at . er benyttet som desimalskiller gjennom hele oppgaven, selv om oppgaven er skrevet på norsk.

Universitetet i Oslo, juni 2008

Tor Svendsen Bjørheim

Sammendrag

Tidligere studier har vist at ferroelektrika basert på PbZrO_3 , mister sine ferroelektriske egenskaper ved opptak av protoner. Av den grunn er en nærmere forståelse av protonenes innvirkning på materialet ønskelig. Bestemmelse av hydratiseringsentalpien for PbZrO_3 kan i tillegg øke forståelsen av sammenhenger mellom hydratiseringsentalpien for perovskitter og ulike materialspesifikke parametere. Denne oppgaven tar for seg eksperimentelle og teoretiske studier av protoner i PbZrO_3 , samt teoretiske studier av protoner i perovskittene CaZrO_3 , SrZrO_3 og BaZrO_3 . De sistnevnte forbindelsene studeres for nærmere undersøkelser av den valgte beregningsmetodens evne til å gjengi eksperimentelle resultater.

Defektkjemien og ledningsevnen i polykrystallinske prøver av udopet og akseptordopet PbZrO_3 har blitt studert ved hjelp av eksperimentelle AC-impedansmålinger i temperaturintervallet 700 - 200 °C. Den dominerende defektsituasjonen ble funnet ved hjelp av totalledningsevnen p_{O_2} - og $p_{\text{H}_2\text{O}}$ -avhengighet. Målingene viste at materialets defektsituasjon i hovedsak bestemmes av kationvakanser dannet under preparering av materialet ved høyere temperaturer. I tørre atmosfærer kompenseres kationvakansene hovedsakelig av oksygenvakanser, som delvis hydratiseres ved høyere $p_{\text{H}_2\text{O}}$. Ved de høyeste temperaturer, og i tørr, oksiderende atmosfære, er materialets ledningsevne dominert av elektronhull. Ved lavere temperaturer i fuktig atmosfære viste ledningsevnen i tillegg et markant bidrag fra protoner. Basert på kurvetilpasning av $p_{\text{H}_2\text{O}}$ -avhengigheter for udopet PbZrO_3 i temperaturintervallet 700 - 500 °C, under antagelse om en forenklet defektmodell, ble hydratiseringsentalpien bestemt til $-103 \pm 13 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Kvantemekaniske, DFT-baserte *ab initio*-beregninger ble benyttet for bestemmelse av hydratiseringsentalpien for PbZrO_3 og de tre jordalkalieperovskittene CaZrO_3 , SrZrO_3 og BaZrO_3 . Beregningene ble utført ved studier av de isolerte punktdefektene $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ og $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ i grunntilstandsstrukturene av de ulike perovskittene. Dette resulterte i hydratiseringsentalpier på henholdsvis -75, -147, -120 og -66 kJ mol^{-1} for de fire perovskittene. Verdiene er sammenliknbare med eksperimentelle resultater, hvilket viser at DFT-baserte *ab initio*-beregninger kan benyttes som et

svart-boks-verktøy innen defektkjemiske studier.

Den eksperimentelle og de teoretiske hydratiseringsentalpiene oppnådd i oppgaven ble sammenliknet med eksperimentelle resultater for andre ABO_3 -perovskitter i et forsøk på å korrelere verdiene til ulike materialeegenskaper. Det ble funnet at hydratiseringsentalpien for perovskitter i hovedsak korrelerer med absoluttverdien av forskjellen i elektronegativitet på B- og A- kationet, $|\Delta X_{\text{B-A}}|$. Dette er en parameter som bestemmer materialets affinitet for protoner. Beregningene indikerte også at hydratiseringsentalpien avhenger av forholdet mellom størrelsen på de ulike kationene og igjen Goldschmidts toleransefaktor for perovskittene. Denne parameteren kan relateres til avviket fra den kubiske perovskittstrukturen som også kan påvirke stabiliteten av protoner og oksygenvakanser i perovskitter.

Innhold

Forord	i
Sammendrag	iii
1 Innledning	1
1.1 Perovskitter	1
1.2 Hydrogen i perovskitter	2
1.3 PbZrO_3	3
1.4 Mål og metoder	4
2 Teori	7
2.1 Defektkjemi	7
2.1.1 Kröger-Vink notasjon	7
2.1.2 Defekter i PbZrO_3	8
2.1.3 Konsentrasjon av defekter som funksjon av $p\text{O}_2$	11
2.1.4 Konsentrasjon av defekter som funksjon av $p\text{H}_2\text{O}$	12
2.2 Elektrisk ledningsevne	14
2.3 Impedansspektroskopi	15
2.3.1 Vekselstrøm og impedans	15
2.3.2 Passive kretselementer	16
2.3.3 Typiske impedansmålinger	18
2.3.4 Mursteinsmodellen	19
2.3.5 Konstant-frekvens-målinger	20
2.4 Kvantemekanisk modellering	23
2.4.1 Mangepartikkelproblemet	23
2.4.2 Tetthetsfunksjonalteori (DFT)	24
2.4.3 Exchange- og korrelasjonsapproksimasjoner	27
3 Litteratur	29
3.1 PbZrO_3	29
3.1.1 Struktur og dielektriske egenskaper	29

3.1.2	Stabilitet	31
3.1.3	Elektrisk ledningsevne	32
3.1.4	Hydrogen i $\text{PbZrO}_3/\text{PZT}$	35
3.2	Hydrogen i halvledere og isolatorer	39
3.3	Hydratisering av perovskitter	42
3.4	Hydrogen i AZrO_3 -perovskitter	46
4	Eksperimentelt	51
4.1	Prøvepreparering	51
4.1.1	Faststoffmetode	52
4.1.2	Sitratmetode	52
4.1.3	Sintring og karakterisering	54
4.1.4	Elektroder	57
4.2	Apparatur	57
4.2.1	Målecelle	57
4.2.2	Gassblander	58
4.3	Ledningsevнемålinger	60
4.4	Feilkilder og usikkerhet	60
5	Beregningsmetoder	63
5.1	Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)	63
5.1.1	Metoder i VASP	63
5.1.2	Inn- og utfiler	65
5.2	Modellering av defekter i faste stoffer	66
5.2.1	Bestemmelse av ferminivå/båndgap	69
5.2.2	Kjemisk potensial til atomære specier	70
5.3	Uttesting av metoder for beregning av ΔH_{hydr}	72
5.3.1	Metode 1: Ladningskompensert ikke-støkiometrisk oksid	73
5.3.2	Metode 2: Ladningskompensert, akseptordopet oksid	77
5.3.3	Metode 3: Isolerte punktdefekter	78
5.3.4	Metodevalg	83
6	Beregningsresultater	85
6.1	Defektkjemi og hydratisering av PbZrO_3	85
6.1.1	Hydrogendefekter	88
6.1.2	Oksygenvakanser	92
6.1.3	Kationvakanser	95
6.1.4	Hydratisering	97
6.2	Hydratisering av BaZrO_3	99
6.2.1	Hydrogendefekter	100
6.2.2	Oksygenvakanser	103

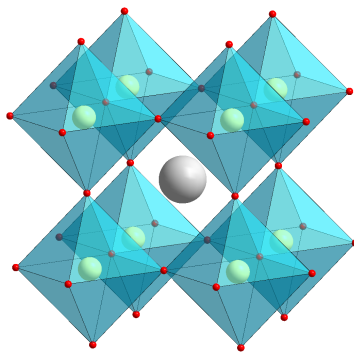
6.2.3	Hydratisering	103
6.3	Hydratisering av SrZrO_3	104
6.3.1	Hydrogendefekter	104
6.3.2	Oksygenvakanser	106
6.3.3	Hydratisering	107
6.4	Hydratisering av CaZrO_3	108
6.4.1	Hydrogendefekter	108
6.4.2	Oksygenvakanser	111
6.4.3	Hydratisering	111
7	Eksperimentelle resultater	113
7.1	Elektrisk karakterisering av udopet PbZrO_3	113
7.1.1	Ledningsevne som funksjon av temperatur	113
7.1.2	Tilpasning av 10 kHz-målinger til impedansmodell	122
7.1.3	Ledningsevne som funksjon av $p\text{O}_2$ og $p\text{H}_2\text{O}$	125
7.1.4	Termodynamiske data for hydratisering	126
7.2	Elektrisk karakterisering av Y-dopet PbZrO_3	128
7.2.1	Ledningsevne som funksjon av temperatur	128
7.2.2	Ledningsevne som funksjon av $p\text{O}_2$ og $p\text{H}_2\text{O}$	134
8	Diskusjon	137
8.1	Defekter i PbZrO_3	137
8.2	Overgang mellom σ_{kg} og σ_{bulk} i udopet PbZrO_3	140
8.3	Hydratiseringsentalpi for PbZrO_3	142
8.4	DFT som et svart-boks-verktøy	143
8.5	Hydratisering av ABO_3 -perovskitter	145
8.6	Videre arbeid	150
9	Konklusjon	153
A	Kurvetilpasning av $p\text{H}_2\text{O}$-avhengigheter	165
B	Impedansberegning med CW-modell	167

Kapittel 1

Innledning

1.1 Perovskitter

En rekke oksider krystalliserer med perovskittbaserte strukturer. Strukturen har opphav i mineralet perovskitt, CaTiO_3 , og betegnes ofte som en strukturell kameleon grunnet dens mange utgaver. Den ideelle perovskittstrukturen for en ABO_3 -forbindelse er kubisk, med 12 O-ioner rundt hvert A-kation og 6 O-ioner rundt hvert B-kation (se figur 1.1).



Figur 1.1: Skjematisk fremstilling av den kubiske perovskittstrukturen.

Summen av ladningene på A- og B-kationene må altså være +6, noe som kan oppnås ved at A og B henholdsvis er to- og fireverdige, eller ved at begge er treverdige. Strukturen tillater stor grad av doping på både A- og B-plass; fra et par prosent opptil fullstendig utbytting. Med begrepet doping menes i denne sammenheng bevisst utbytting av enkelte atomer i strukturen. Strukturen tillater også en viss grad av både kation- og anionunderskudd.

1.2 Hydrogen i perovskitter

Grunnet hydrogens flyktige egenskaper, er det fristende å anta dets fravær ved karakterisering av faste oksider, spesielt ved høyere temperaturer. De siste tiårene har et stort antall studier vist at hydrogen ikke bare er tilstede, men også påvirker mange oksiders egenskaper selv ved temperaturer opp mot 1000 °C. Eksempelvis domineres enkelte oksiders elektriske egenskaper av transport av protoner (protonledning) i gitte temperaturintervaller. Disse kan tenkes brukt som elektrolytter i applikasjoner basert på ioneledere, som for eksempel brenselceller og gass-separasjonsmembraner. Eksempler på slike materialer er SrCeO_3 , SrZrO_3 , CaZrO_3 , BaCeO_3 og BaZrO_3 , som alle har perovskittbaserte strukturer og er vist å være protonledende ved høyere temperaturer [1].

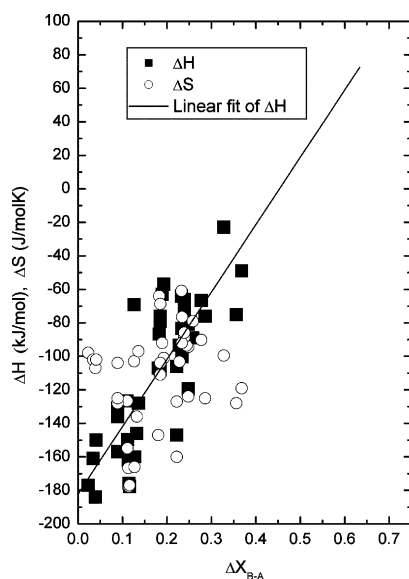
I de fleste oksider oppfører hydrogen seg som en grunn donor, hvilket betyr at det lett ioniseres og bindes til et oksygenion. Protonet viser seg da å ende i en posisjon ca. 1 Å fra senter av oksygenionet. Den ioniske radiusen til et O^{2-} -ion er 1.4 Å, noe som betyr at protoniske defekter i realiteten er lokalisert i elektronskyen til oksygenionene. Dette resulterer i at den effektive protoniske defekten kan beskrives som en hydroksiddefekt på oksygenplass, $\text{OH}_\text{O}^\bullet$. Dette er ikke en generell regel, og i enkelte forbindelser kan både nøytrale og negative interstitielle hydrogendefekter opptre under reduserende betingelser [2].

Den viktigste reaksjonen for absorpsjon av H_2O i oksider, er dissosiativ absorpsjon av vann:



Entalpien for denne reaksjonen, hydratiseringsentalpien (ΔH_{hydr}), varierer mye for forskjellige materialer, men er som oftest negativ (eksoterm) [2]. Følgelig domineres materialene av protoner ved lavere temperaturer, og oksygenvakanser ved høyere temperaturer. Temperaturen hvor overgangen mellom de ulike defektsituasjonene forekommer, bestemmes i hovedsak av ΔH_{hydr} . I jakten etter nye protonledende materialer, er det derfor gjort diverse forsøk på å relatere denne parameteren til ulike materialspesifikke parametere. For perovskittbaserte oksider har det blitt foreslått [3] at basisiteten til oksidene, og igjen elektronegativiteten til kationene, er en viktig parameter, ettersom dette beskriver oksidets affinitet for protoner. Norby et al. [2] viste videre at hydratiseringsentalpien for en rekke ABO_3 -perovskitter til en viss grad korrelerer med forskjellen i elektronegativitet mellom kationet på B- og A-plass i strukturen, ΔX_{B-A} (Allred-Rochow elektronegativiteter) (se figur 1.2).

Korrelasjonen gjenspeiler at perovskitter der A- og B-kationene er omtrent like



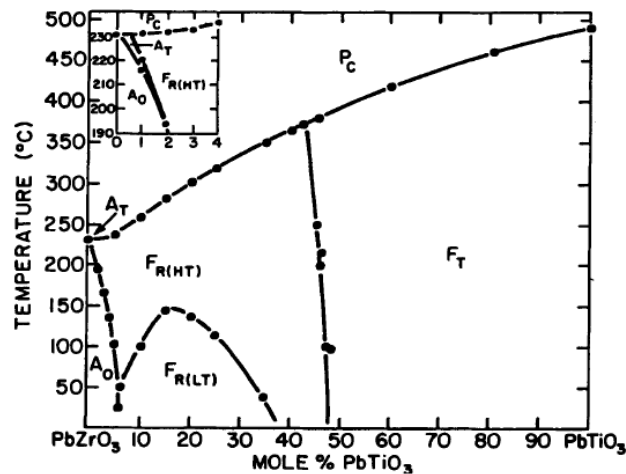
Figur 1.2: Verdier for ΔH_{hydr} og ΔS_{hydr} plottet mot $\Delta X_{\text{B-A}}$ for en rekke perovskitter. Hentet fra Norby et al. [2]

elektronegative, forventes å ta opp mest protoner. Plottet inneholder derimot stor spredning. Dette kan være et resultat av kvaliteten på de eksperimentelle hydratiseringsentalpiene, men det kan også gjenspeile det faktum at korrelasjonen er rent empirisk. Korrelasjonen er kun basert på resultater for perovskitter der B-kationen er mer elektronegativt enn A-kationen, altså der $\Delta X_{\text{B-A}} > 0$. Det finnes per dags dato ingen studier av hydratisering av perovskitter der A-kationen er mer elektronegativt enn B-kationen, altså der $\Delta X_{\text{B-A}} < 0$. Et eksempel på en slik perovskitt er PbZrO_3 , der $\Delta X_{\text{B-A}} = -0.33$.

1.3 PbZrO_3

Blybaserte perovskitter i systemet PbZrO_3 - PbTiO_3 (PZT) (se figur 1.3) har de siste 50 årene blitt nøye studert grunnet deres varierende elektriske egenskaper. Eksempelvis er ren PbZrO_3 antiferroelektrisk ved romtemperatur, mens PbTiO_3 er ferroelektrisk. Sammensetninger nær $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ er i tillegg populære piezoelektrika [4].

Degradering av ferro- og piezoelektrika omfatter fenomener som reduserer eller endrer de ferroelektriske egenskapene til slike materialer. Ettersom komponenter basert på slike materialer (eksempelvis minnebrikker, FeRAM) bør ha en



Figur 1.3: Fordeling av antiferroelektriske (A), ferroelektriske (F) og paraelektriske (P) faser i PbZrO_3 - PbTiO_3 -systemet. De nedfelte symbolene betegner fasens symmetri. Hentet fra Jaffe et al. [4]

relativt lang forventet levetid, er en god forståelse av degraderingsprosesser nødvendig. Det siste tiåret har en rekke studier vist at elektriske komponenter basert på PZT degraderer ved behandling i hydrogenholdige atmosfærer under preparering av komponentene [5, 6, 7, 8]. En mulig forklaring på dette er at det lave oksygenpartialtrykket i hydrogen fører til at strukturen gir fra seg oksygen til omgivelsene ved dannelsen av oksygenvakanser og elektroner. En annen mulighet er opptak av protoner i strukturen i form hydroksiddefekter. De polare hydroksiddefektene kan føre til en endring i likevektsposisjonene til omliggende kationer, og igjen muligens endre den spontane polariseringen av ferroelektrika. Hydrogens innvirkning på et ferro- eller piezoelektrikum avhenger av termodynamikken for absorpsjon av protoner, hvor i strukturen protonene er lokalisert, samt diffusjonsraten av hydrogen fra atmosfæren til materialets bulk.

1.4 Mål og metoder

De fleste studier av hydrogen i oksider er basert på eksperimentelle målinger, eksempelvis TG og ledningsevnestudier. De siste årene har en rekke studier vist at kvantemekaniske DFT-baserte beregninger også kan benyttes for økt forståelse av hydrogens oppførsel i oksider (se eksempelvis ref. [9], [10] og [11]). Blant annet har det blitt vist at defektberegninger med denne metoden gir hydratiseringsentalpier for perovskitter sammenliknbare med eksperimentelle resultater [11].

Videre finnes det som nevnt ingen studier av hydratisering av ABO_3 -perovskitter der A-kationet er mer elektronegativt enn B-kationet. Studier av slike materialer kan muligens bidra til økt forståelse av sammenhenger mellom termodynamikken for hydratiseringsreaksjonen og materialspesifikke parametere. Dette, kombinert med ønsket om økt forståelse av stabiliteten til protoniske defekter i PZT, gjør PbZrO_3 til et naturlig valg.

Hovedmålet med oppgaven er følgelig å bestemme hydratiseringsentalpien for PbZrO_3 , både eksperimentelt og teoretisk.

Eksperimentelt vil dette bli gjort ved studier av defektsituasjonen i udopet og Y-dopet PbZrO_3 . Til dette vil det bli benyttet AC-impedansmålinger ved ulike temperaturer og atmosfærer.

I den teoretiske delen vil ulike metoder for DFT-baserte beregninger av hydratiseringsentalpien for perovskitter bli studert nærmere. De ulike metodene testes ut på PbZrO_3 , før den mest egnede metoden benyttes for nærmere studier av de tre jordalkalieperovskittene BaZrO_3 , SrZrO_3 og CaZrO_3 , i tillegg til PbZrO_3 .

De beregnede hydratiseringsentalpiene sammenliknes med egne eksperimentelle resultater og litteraturverdier for nærmere undersøkelse av sammenhengen mellom termodynamikken for hydratisering og ulike materialspesifikke parametere.

Kapittel 2

Teori

2.1 Defektkjemi

Teori for defektkjemi og ledningsevne benyttet i dette kapittelet er hentet fra *Defects and Transport in Crystalline Solids* av Kofstad og Norby [12], om annet ikke er oppgitt.

Krystallinske materialer er bygd opp ved periodisk ordning av atomer eller grupper av atomer. I en perfekt krystall vil alle atomer være i ro ved sine respektive gitterposisjoner, hvilket kun kan oppnås ved 0 K (hypotetisk). Ved reelle temperaturer vil alle krystaller inneholde en viss mengde avvik fra den perfekte ordningen. Slike avvik betegnes defekter.

De strukturelle defektene kan klassifiseres som 0-, 1-, 2, eller 3-dimensjonale defekter, avhengig av deres romlige utstrekning. 0-dimensjonale defekter, eller punktdefekter, er defekter lokalisert på eller rundt et gitterpunkt. Vakanser, interstitielle atomer og fremmedatomer er eksempler på punktdefekter. 1-dimensjonale defekter betegner linjedefekter eller dislokasjoner i en retning, mens 2-dimensjonale defekter betegner plandefekter som kan strekke seg over hele lag av krystallen, for eksempel korngrenser. Utfelling av en sekundærfase er et eksempel på en 3-dimensjonal defekt. I tillegg til de strukturelle defektene, inneholder krystaller også elektroniske defekter (elektroner og elektronhull). For denne oppgaven er punktdefekter, elektroniske defekter og korngrenser relevante.

2.1.1 Kröger-Vink notasjon

For å kunne studere og forstå egenskaper ved krystallinske materialer som avhenger av punktdefekter, er det nødvendig å kunne beskrive konsentrasjonen av

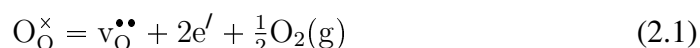
defektene under gitte betingelser. Dette krever igjen en notasjon for beskrivelse av defekter. Det vil i denne oppgaven bli benyttet notasjonen utviklet av F.A. Kröger og H.J. Vink [13]. Med denne notasjonen beskrives punktdefekter og strukturelle elementer på formen A_s^q , der A angir det kjemiske symbolet, s angir plassering i gitteret, mens q angir speciets effektive ladning. I et metalloksid, MO, betegnes metall- og oksygenioner på sine respektive gitterplasser som M_M^\times og O_O^\times , mens metall- og oksygenvakanser betegnes som $v_M^{//}$ og $v_O^{\bullet\bullet}$. Tabell 2.1 viser notasjonen for et utvalg defekter benyttet i denne oppgaven. Konsentrasjonen av ulike punktdefekter betegnes ved bruk av klammeparenteser rundt defektsymbolet, mens konsentrasjonen av de elektroniske defektene e' og h^\bullet betegnes ved henholdsvis n og p.

Tabell 2.1: Kröger-Vink notasjon for utvalgte defekter.

Defekt	Notasjon
Elektron	e'
Elektronhull	h^\bullet
Oksygenvakans	$v_O^{\bullet\bullet}$
Blyvakans	$v_{Pb}^{//}$
Yttrium på zirkoniumplass	Y_{Zr}'

2.1.2 Defekter i $PbZrO_3$

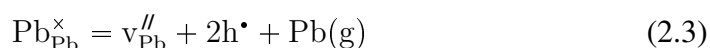
Eksempler på punktdefekter i krystallinske materialer er vakanser i kation- og aniongitteret. Oksygenvakanser kan for eksempel dannes ved at materialet utveksler oksyngengass med omgivelsene:



Denne likevekten viser at konsentrasjonen av både oksygenvakanser og elektroniske defekter vil variere med oksygenpartialtrykket, p_{O_2} . På lik linje kan også metallvakanser dannes ved utveksling av enten metall eller metalloksid med atmosfæren. Dette gjelder spesielt materialer med flyktige komponenter som kan forventes å fordampe ved høyere temperaturer. For $PbZrO_3$ kan dette beskrives ved følgende likevekter:

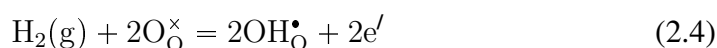


eller

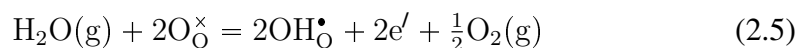


Disse likevektene viser at understøkiometrien i Pb-gitteret vil variere med aktiviteten av Pb /PbO i omgivelsene, og det antas at likevektene kun er gjeldende ved temperaturer over ca. 800 °C [14]. Ettersom keramiske prøver av PbZrO₃ fremstilles over denne temperaturen, vil de fleste slike prøver inneholde en viss mengde vakanser i Pb- og O-gitteret [15]. Ved å utføre sintringen i Pb-holdig atmosfære, kan avdampningen reduseres noe, men ikke unngås fullstendig. Grad av understøkiometri vil variere med sintringstemperatur og tid, men også med avkjølingshastighet, ettersom denne bestemmer ved hvilken temperatur likevektskonsentrasjonene av Pb- og O-vakanser blir frosset inn.

Som nevnt i oppgavens innledning, vil mange oksider ta opp protoner når de utsettes for hydrogenholdige atmosfærer. Protonene vil normalt binde seg til oksygenioner og danne substitusjonelle hydroksiddefekter. Oppløsningen av protoner i oksider kan beskrives på forskjellige måter, avhengig av oksidets defektsituasjon, samt atmosfærebetingelser. Et eksempel er protonering av oksygenatomer i gitteret:



Dersom dette kombineres med likevekten mellom hydrogen, oksygen og vann, $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, fås:



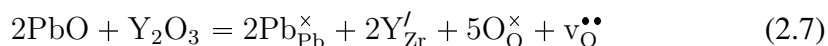
Dette kan igjen kombineres med likevekten for dannelsen av oksygenvakanser (likning 2.1), slik at opptak av protoner kan beskrives som hydratisering av oksygenvakanser:



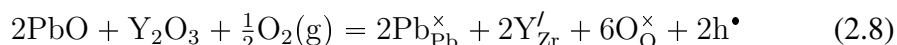
Ut fra disse likevektene sees det at oppløsningen av protoner vil avhenge av både hydrogen- (eller vanddamp) og oksygenaktiviteten i omgivelsene.

Dannelse av defekter kan også induseres ved bevisst tilsetning av fremmedioner under syntesen av materialet. Dersom fremmedionene har en annen ladning enn ionet det substituerer, kalles tilsetningen *aliovalent doping*. Aliovalente dopanter kan påvirke materialets defektsituasjon og, avhengig av konsentrasjonen, endre materialets egenskaper signifikant. Laverevalent doping betegnes akseptordoping, mens høyerevalent doping betegnes donordoping. I denne oppgaven har det blitt benyttet Y-dopet PbZrO₃. Ettersom ioneradiene til Pb²⁺, Zr⁴⁺ og Y³⁺ henholdsvis er 1.49 Å (CN=12), 0.72 Å (CN=6) og 0.90 Å (CN=6) [16], er det rimelig å anta at Y vil okkupere Zr-plass i strukturen. Ettersom Y har lavere valens enn Zr, er dette et eksempel på akseptordoping. Grunnet kravet om elektronøytralitet, fører

inkorporering av dopanter til dannelsen av motsatt ladete defekter, eksempelvis oksygenvakanser. I PbZrO_3 kan oppløsning av Y_2O_3 beskrives ved følgende likevekt:



eller ved:



Tilsetning av dopanter har flere mulige utfall. Dersom den tilsatte dopantmengden er under løselighetsgrensen for dopanten i oksidet, vil dopantkonsentrasjonen forbli konstant, uavhengig av temperatur og atmosfærebetingelser. Dersom den tilsatte dopantmengden derimot er over løselighetsgrensen for dopanten, vil den oppløste dopanten være i likevekt med en sekundærfase av sitt eget oksid. Dette kan for eksempel føre til at dopantkonsentrasjonen endres med oksygenpartialtrykket (likning 2.8). Diffusjon av dopanter til og fra sekundærfaser er temperaturavhengig, og er ofte signifikant kun ved høyere temperaturer. Ved lavere temperaturer kan det derfor antas at dopantkonsentrasjonen er frosset inn, og følgelig ikke endres med eksempelvis temperatur og oksygenpartialtrykk.

I denne oppgaven har det blitt benyttet prøver av både udopet og Y-dopet PbZrO_3 . Begge prøvene ble preparert ved behandling ved høyere temperaturer i lengre tid, og det kan derfor antas en viss grad av Pb-understøkiometri. Ettersom alle elektriske målinger har blitt utført ved temperaturer lavere enn sintringstemperaturen, vil det i påfølgende avsnitt bli antatt at konsentrasjonen av Pb-vakanser er tilnærmet uavhengig av temperatur og oksygenpartialtrykket. Tilsvarende antas det at dopantkonsentrasjonen i den akseptordopede prøven enten er under løselighetsgrensen, eller over løselighetsgrensen og frosset inn ved lavere temperaturer.

Den totale elektronøytraliteten for prøvene benyttet i denne oppgaven kan beskrives ved:

$$p + 2[\text{v}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + [\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}] = [\text{Acc}^{\prime}] + n \quad (2.9)$$

der $[\text{Acc}^{\prime}]$ angir konsentrasjonen av akseptorsentere. For udopet PbZrO_3 vil akseptorkonsentrasjonen være gitt av konsentrasjonen av Pb-vakanser:

$$[\text{Acc}^{\prime}] = 2[\text{v}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}] \quad (2.10)$$

mens den for Y-dopet PbZrO_3 vil være gitt av den tilførte dopantkonsentrasjonen, samt konsentrasjonen av Pb-vakanser dannet under preparering av materialet:

$$[\text{Acc}^{\prime}] = 2[\text{v}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}] + [\text{Y}_{\text{Zr}}^{\prime}] \quad (2.11)$$

2.1.3 Konsentrasjon av defekter som funksjon av p_{O_2}

Som beskrevet tidligere, kan konsentrasjonen av både oksygenvakanser, elektroniske og protoniske defekter variere med oksygenpartialtrykket, p_{O_2} (likning 2.1 og 2.6). Likevektskonstanten for likevektene er gitt ved:

$$K_{v\ddot{O}} = \frac{[v\ddot{O}] n^2 p_{O_2}^{1/2}}{[O^\times]} \quad (2.12)$$

og

$$K_{hydr} = \frac{[OH^\bullet]^2}{[v\ddot{O}][O^\times] p_{H_2O}} \quad (2.13)$$

For de elektroniske defektene gjelder alltid følgende for intrinsikk ionisering:

$$K_i = n p \quad (2.14)$$

Ved svært lave p_{O_2} , vil likevekten i likning 2.1 være forskjøvet mot produksiden, slik at elektroner og oksygenvakanser er de dominerende defektene i systemet (intrinsikk uorden). I tørr atmosfære kan det da antas at $n \gg [Acc']$ og $2[v\ddot{O}] \gg p, [OH^\bullet]$. Den totale elektronøytraliteten i likning 2.9 reduseres da til $n = 2[v\ddot{O}]$. Ved innsetting av dette i likevektsuttrykket for dannelselse av oksygenvakanser (likning 2.12), fås følgende uttrykk for konsentrasjonen av de dominerende defektene:

$$n = 2[v\ddot{O}] = (2K_{v\ddot{O}})^{1/3} p_{O_2}^{-1/6} \quad (2.15)$$

Konsentrasjonen av minoritetsdefektene, p og $[OH^\bullet]$ finnes ved innsetting av uttrykket for n og $[v\ddot{O}]$ i likning 2.14 og 2.13:

$$p = K_i (2K_{v\ddot{O}})^{-1/3} p_{O_2}^{1/6} \quad (2.16)$$

$$[OH^\bullet] = (\frac{1}{4}K_{v\ddot{O}})^{1/6} K_{hydr}^{1/2} p_{H_2O}^{1/2} p_{O_2}^{-1/12} \quad (2.17)$$

Ved økende p_{O_2} går materialet etter hvert over i et ekstrinsisk område, der konsentrasjonen av den dominerende defekten bestemmes av akseptorkonsentrasjonen. Ved middels høye p_{O_2} , kan det antas at $n \ll [Acc']$ og $2[v\ddot{O}] \gg p, [OH^\bullet]$. Elektronøytraliteten i likning 2.9 reduseres da til $[Acc'] = 2[v\ddot{O}]$. Altså vil konsentrasjonen av de ioniske defektene, $[v\ddot{O}]$ og $[OH^\bullet]$, være uavhengige av p_{O_2} i dette området. Dette fører til at konsentrasjonen av de elektroniske defektene får følgende p_{O_2} -avhengigheter:

$$n = (2K_{v\ddot{O}})^{1/2} [Acc']^{-1/2} p_{O_2}^{-1/4} \quad (2.18)$$

$$p = K_i (2K_{v\ddot{O}})^{-1/2} [Acc']^{1/2} p_{O_2}^{1/4} \quad (2.19)$$

Ved de høyeste p_{O_2} , vil likevekten i likning 2.1 være forskjøvet mot venstre, slik at akseptorsentrene kompenseres fullstendig av elektronhull, $[Acc'] = p$. I dette området er altså konsentrasjonen av de elektroniske defektene uavhengig av p_{O_2} . Konsentrasjonen av de ioniske defektene finnes ved kombinasjon av $[Acc'] = p$ med likning 2.14, 2.12 og 2.13:

$$[v_{\bullet\bullet}^{\bullet}] = K_{v\bullet\bullet} K_i^{-2} [Acc']^2 p_{O_2}^{-1/2} \quad (2.20)$$

$$[OH_{\bullet}^{\bullet}] = (K_{hydr} K_{v\bullet\bullet})^{1/2} K_i^{-1} [Acc'] p_{H_2O}^{1/2} p_{O_2}^{-1/4} \quad (2.21)$$

De ulike defektenes p_{O_2} -avhengigheter kan også illustreres ved hjelp av et *Brouwerdiagram* (figur 2.1a).

2.1.4 Konsentrasjon av defekter som funksjon av pH_2O

På lik linje som konsentrasjonen av ulike defekter endres med p_{O_2} , vil konsentrasjonene også endres med vandamppartialtrykket, p_{H_2O} . En økning i p_{H_2O} ved konstant p_{O_2} vil normalt føre til dannelsen av positive hydroksiddefekter. For at materialet skal forbli elektrisk nøytralt, vil dette føre til en endring i konsentrasjonen av andre ladede defekter (jf. elektronnøytraliteten gitt i likning 2.9).

I tørr atmosfære vil akseptorsentrene kompenseres av oksygenvakanser eller elektronhull. Dersom p_{O_2} er av en slik størrelsesorden at $2[v_{\bullet\bullet}^{\bullet}] \gg p$, kan det antas at akseptorsentrene kompenseres fullstendig av oksygenvakanser i tørr atmosfære, altså $[Acc'] = 2[v_{\bullet\bullet}^{\bullet}]$. Ved å kombinere dette med likning 2.13, fås vandampavhengigheten til hydroksiddefektene i dette området:

$$[OH_{\bullet}^{\bullet}] = (\frac{1}{2} K_{hydr})^{1/2} [Acc']^{1/2} p_{H_2O}^{1/2} \quad (2.22)$$

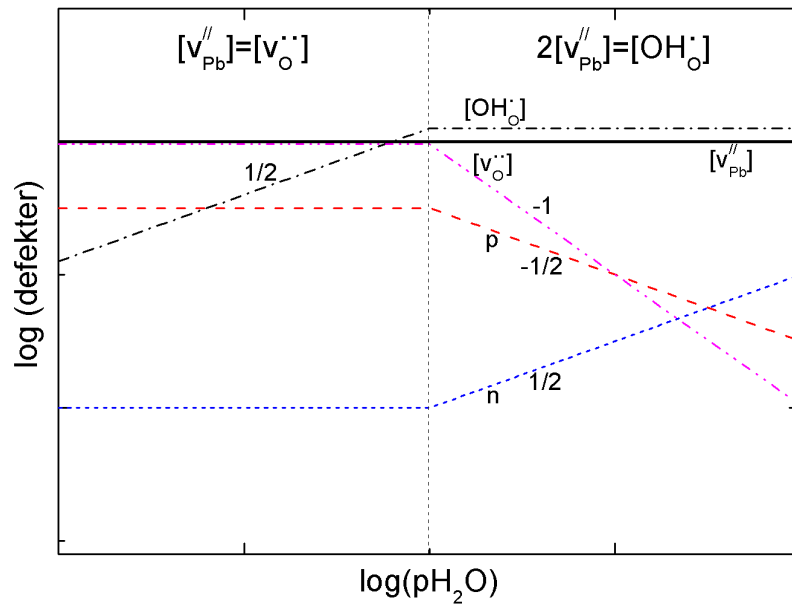
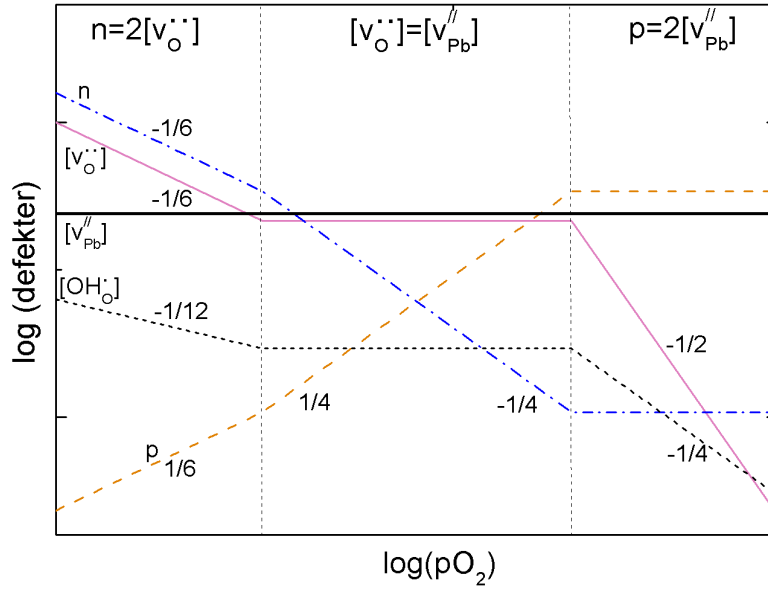
Konsentrasjonen av de elektroniske defektene vil i dette området være uavhengig av p_{H_2O} .

Ved økende p_{H_2O} øker $[OH_{\bullet}^{\bullet}]$, og ved de høyeste p_{H_2O} kan det antas at $[Acc'] = [OH_{\bullet}^{\bullet}]$. Konsentrasjonen av minoritetsdefektene, $[v_{\bullet\bullet}^{\bullet}]$, n og p i dette området finnes ved innsetting i likning 2.13, 2.12 og 2.14:

$$[v_{\bullet\bullet}^{\bullet}] = [Acc']^2 K_{hydr}^{-1} p_{H_2O}^{-1} \quad (2.23)$$

$$n = (K_{v\bullet\bullet} K_{hydr})^{1/2} [Acc']^{-1} p_{O_2}^{-1/4} p_{H_2O}^{1/2} \quad (2.24)$$

$$p = K_i (K_{v\bullet\bullet} K_{hydr})^{-1/2} [Acc'] p_{O_2}^{1/4} p_{H_2O}^{-1/2} \quad (2.25)$$



Figur 2.1: Konsentrasjon av ulike defekter som funksjon av p_{O_2} (a) og p_{H_2O} (b). Her for $[Acc'] = 2[v_{Pb}^{//}]$.

De ulike defektenes $p_{\text{H}_2\text{O}}$ -avhengighet er illustrert i Brouwerdiagrammet i figur 2.1b, under antagelse om at p_{O_2} er av en slik størrelsesorden at $p > n$

Utleddningene ovenfor tar kun for seg et materiales defektsituasjon dersom ulike forenklete elektronøytraliteter er gjeldende. Dette er dog som oftest ikke tilfelle i eksperimentelle studier. Ofte viser materialer delvis eller fullstendig overgang mellom ulike defektsituasjoner ved endring i eksempelvis p_{O_2} , $p_{\text{H}_2\text{O}}$, eller temperatur. De utledede Brouwerdiagrammene kan altså benyttes for en kvalitativ forståelse av overgangen mellom de ulike defektsituasjonene. En kvantitativ beskrivelse krever derimot mer komplette defektmodeller, og kombinasjoner av ulike elektronøytraliteter. Et eksempel på en slik defektmodell er vist i vedlegg A for overgangen mellom $[\text{V}_{\text{Pb}}''] = [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ mot $2[\text{V}_{\text{Pb}}''] = [\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}]$ for udopet PbZrO_3 , under antagelsen om at materialet er p-ledende. Dette krever igjen kunnskap om sammenhengen mellom konsentrasjon av ladede defekter og deres transportegenskaper, hvilket vil bli beskrevet i påfølgende seksjon.

2.2 Elektrisk ledningsevne

I et elektrisk felt, E , vil ladede specier (eksempelvis $\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}$) med ladning $z_i e$, påvirkes av en kraft, F , som er proporsjonal med feltet og speciets ladning. Denne kraften gir opphav til netto transport av ladede specier, og den resulterende strømtettheten er gitt ved:

$$i_i = z_i e c_i u_i E = \sigma_i E \quad (2.26)$$

der σ_i er ledningsevnen til ladningsbærere av type i , c_i er konsentrasjonen av ladningsbæreren og u_i er ladningsbærerens mobilitet. Konsentrasjonen av de ulike ladningsbærerne kan finnes ved å studere materialets defektsituasjon.

Ledningsevnen og ladningsbærermobiliteten kan relateres til selvdifusjonskoeffisienten via Nernst-Einsteinrelasjonen:

$$D_i = u_i \frac{kT}{z_i e} = \sigma_i \frac{kT}{c_i (z_i e)^2} \quad (2.27)$$

Relasjonen gjelder kun for transport av specier som beveger seg ved en aktivert hopp-prosess. Dette er tilfellet for ioneledning, samt elektronisk ledning i materialer der vekselvirkningene mellom de elektroniske defektene og gitteret er relativt lokaliserte, kalt små-polaronmekanismen. I slike tilfeller vil ladningsbærermobiliteten og igjen ledningsevnen ha Arrheniustype temperaturavhengighet:

$$\sigma_i = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{RT}\right) \quad (2.28)$$

der ΔE_a er aktiveringsenergien til ledningsevnen, og σ_0 er den preeksponentielle faktoren. Et plot av $\ln(\sigma_i T)$ mot $1/T$ vil altså gi aktiveringsenergien som stigningstall. Aktiveringsenergien kan igjen være et resultat av både dannelse, ΔH_f , og transport av ladningsbæreren, ΔH_m :

$$\Delta E_a = \Delta H_m + \Delta H_f \quad (2.29)$$

Ettersom et materiale inneholder en rekke ulike, ladede specier som alle kan bidra til den totale ledningsevnen, σ_{total} , kan den totale ledningsevnen beskrives som en sum av de partielle ledningsevnene til de ulike speciene:

$$\sigma_{\text{total}} = \sum_i \sigma_i \quad (2.30)$$

Eksempler på mulige ladningsbærere i PbZrO_3 , er de ulike punktdefektene behandlet tidligere: protoner, oksygenioner, elektroner og elektronhull.

2.3 Impedansspektroskopi

Impedansspektroskopi er et kraftig verktøy for å studere materialers elektriske egenskaper. Metoden gjør det mulig å studere et polykrystallinsk materials ledningsevne i både bulk og korngrenser (kg). I tillegg er det også mulig å skille ut eventuelle bidrag fra elektrodene.

2.3.1 Vekselstrøm og impedans

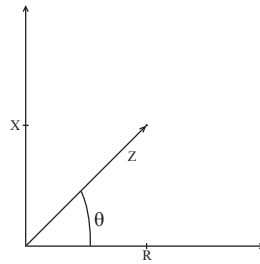
I motsetning til likestrøm, vil spenningen og strømmen til en vekselstrøm variere som funksjon av tid. For eksempel vil en vekselspenning være gitt av vinkelfrekvensen, ω , og amplituden, U_0 :

$$U = U_0 \sin \omega t \quad (2.31)$$

der produktet ωt kalles fasevinkelen. En pålagt sinusspenning vil resultere i en sinusstrøm med samme frekvens, men grunnet kapasitive eller induktive kretselementer kan strømmen være faseforskjøvet i forhold til spenningen:

$$I = I_0 \sin(\omega t + \theta) \quad (2.32)$$

Ved likestrømsmålinger angir forholdet mellom spenning og strøm motstanden i en krets (Ohms lov). Dette gjelder også vekselstrømsmålinger, men forholdet betegnes her *impedans*, Z . Impedans er et mer generelt uttrykk enn motstand, som også kan brukes ved likestrømsmålinger. Vekselstrøm kan sees på som



Figur 2.2: AC-impedans

sammensatt av to komponenter; én som er i fase med spenningen, og én som er 90° ute av fase. I-fasedelen av impedansen består derfor av spenningen delt på i-fasedelen av strømmen, og utgjør den reelle komponenten av impedansen. Denne komponenten reflekterer reell hindring av transport av ladningsbærere i kretsen, og betegnes derfor resistans, R . Ute-av-fasedelen av impedansen utgjør den imaginære delen av impedansen, og betegnes reaktans, X . Den totale impedansen kan representeres som en vektor i det komplekse planet:

$$Z = \operatorname{Re}(Z) + j \operatorname{Im}(Z) = R + jX \quad (2.33)$$

Den inverse av impedans betegnes admittans, og er på lik linje med impedans et komplekst tall. Den reelle komponenten av admittansen betegnes konduktans, G , mens den imaginære delen betegnes susseptans, B :

$$Y = \frac{1}{Z} = G + jB \quad (2.34)$$

2.3.2 Passive kretselementer

Når strøm sendes gjennom en polykrystallinsk prøve, vil den påvirkes av prøvens mikrostruktur. Kort beskrevet er en polykrystallinsk prøve bygd opp av en rekke korn (bulk) adskilt av korgrenser, samt en grenseflate mellom prøven og elektroden. Disse delene gir opphav til reell hindring av transport av ladningsbærere (resistiv effekt) og opphopning (kapasitiv effekt) av ladningsbærere på vei gjennom prøven, samt induktive effekter. En polykrystallinsk prøves respons på en vekselstrøm kan forklares ved hjelp av tre ulike, passive kretselementer.

Motstand

En motstand er et kretselement med langtrekkende transport av ladningsbærere der ladningsbærerene gir opphav til elektrisk ledning, eller konduktans, G , og

motstand, $R=1/G$. I en ideell motstand, vil en pålagt spenning instantant gi opphav til en strøm, og følgelig er strøm og spenning i fase ved AC-målinger. Impedansen til dette elementet vil derfor kun bestå av en reell del, $Z_R = R$.

Kondensator

En kondensator består av en ideell isolator mellom to ledere, og er ofte konstruert som to parallelle plater adskilt av et vakuum eller et dielektrisk medium. Kapasitansen til en kondensator med et dielektrikum er generelt gitt som:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (2.35)$$

der ϵ_r er den relative dielektriske konstanten til dielektrikumet, A er arealet til platene, og d er avstanden mellom platene.

For mange dielektrika er den dielektriske konstanten relativt uavhengig av temperatur. Dette gjelder derimot ikke for ferro- og antiferroelektriske materialer, som eksempelvis PbZrO_3 [17, 18]. Dette er materialer hvor enkelte atomer er permanent forflyttet i forhold til omliggende atomer ved lavere temperaturer. Ordningen av atomene kan igjen endres mellom ulike likevektsposisjoner som er adskilt av en energibarriere, eksempelvis ved pålegging av et elektrisk felt. Ved høye temperaturer øker atomenes termiske bevegelser, og den termiske energien blir etter hvert stor nok til å overkomme energibarrieren. Fordelingen av atomene blir da statistisk, og materialet vil oppføre seg som et normalt dielektrikum. Dette refereres til som en paraelektrisk tilstand, og temperaturen der overgang til denne tilstanden skjer, betegnes Curie-temperaturen, T_C . Over T_C avtar den dielektriske konstanten med økende temperatur, og temperaturavhengigheten er godt beskrevet av *Curie-Weiss lov* [19]:

$$\epsilon_r = \frac{K_c}{T - T_C} \quad (2.36)$$

der K_c betegnes Curie-konstanten. Ettersom strømmen over en kondensator er faseforskjøvet 90° i forhold til spenningen, vil impedansen kun bestå av en frekvensavhengig, imaginær komponent:

$$Z_{\text{kond}} = -j \left(\frac{1}{\omega C} \right) \quad (2.37)$$

Spole

En spole er i motsetning til en kondensator en ideell leder. Dersom en vekselstrøm sendes gjennom lederen, settes det opp et magnetfelt rundt lederen, som igjen induserer en spenning over lederen. Dette fører til at spenningen vil være

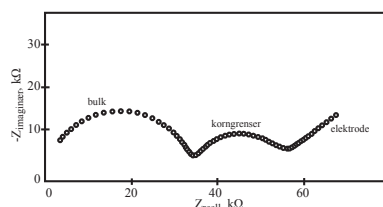
faseforskjøvet 90° i forhold til strømmen. Slik som for en kondensator, vil impedansen for en spole kun bestå av en frekvensavhengig, imaginær komponent:

$$Z_{\text{spole}} = j\omega L \quad (2.38)$$

der L er spolens induktans, med enhet Henry (H).

2.3.3 Typiske impedansmålinger

Ved AC-impedansspektroskopi måles et materiales komplekse impedans over et stort frekvensintervall. Dette kalles et *impedanssveip*, og den reelle og imaginære delen av impedansen ved hver frekvens plottes mot hverandre i et såkalt *Nyquist-diagram* (se figur 2.3). Sveipet kan forklares ved ulike kombinasjoner av de tre passive kretselementene beskrevet tidligere. Eksempelvis benyttes ofte en parallellkobling av en motstand og en kondensator, (RC), for å beskrive en fast eller flytende leder. For polykrystallinske prøver vil et impedanssveip vise en eller flere halvsirkler. Disse kan skyldes bidrag fra bulk, korngrenser og grenseflaten mellom elektrolytten og elektroden. Dette kan til en første approksimasjon forklares ved ekvivalentkretser bestående av tre (RC)-ledd i serie, der et (RC)-ledd er en parallellkobling av en motstand og en kondensator.



Figur 2.3: Skjematisk Nyquistrepresentasjon av impedansen til en polykrystallinsk prøve. Hentet og modifisert fra [20]

Frekvensen som gir det høyeste punktet i hver halvsirkel, kalles parallellkoblingens karakteristiske frekvens, og er gitt ved [21]:

$$\omega_0 = \frac{1}{RC} = \frac{1}{\frac{L}{\sigma A} \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{L}} = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (2.39)$$

Dette viser at den karakteristiske frekvensen for de ulike halvsirklene er uavhengig av prøvens geometri. Ettersom det som oftest antas at den dielektriske konstanten er den samme for bulk og korngrenser, skyldes forskjellen i den karakteristiske frekvensen for de ulike halvsirklene forskjellige ledningsevner i de ulike delene

av prøven. For dielektrika antas det at den dielektriske konstanten er relativt uavhengig av temperatur, slik at den karakteristiske frekvensens temperaturavhengighet er gitt av ledningsevnenes temperaturavhengighet (likning 2.28). For ferro- og antiferroelektriske materialer vil derimot den dielektriske konstanten også endres signifikant med temperatur (likning 2.36). Altså vil den karakteristiske frekvensens temperaturavhengighet i denne typen materialer skyldes både ledningsevnen og til en viss grad den dielektriske konstantens temperaturavhengighet.

Polykrystallinske prøver vil alltid bestå av en rekke korn og tilhørende korngrenser. Hvert korn, eller hver korngrænse strømmen passerer på sin vei gjennom prøven, adderes til den totale bulk- eller korngrænsemotstanden. Dersom alle korn eller korngrenser i prøven er identiske, kan bulk og korngrenser representeres av (RC)-elementer og fremstår som perfekte halvsirkler i et Nyquist-plott. Dette er dog ikke tilfelle i reelle prøver, der de individuelle kornene og korngrænsene vil ha ulik utstrekning og orientering i forhold til det pålagte feltet. Dette resulterer i at de individuelle motstandene og kapasitansene vil variere gjennom prøven. Den totale impedansen vil derfor reflektere en fordeling i disse parameterene, hvilket vil observeres som en nedtrykt halvsirkel i et Nyquist-plott. Nedtrykte halvsirkler kan beskrives ved å tilegne såkalte konstant-fase-elementer (CPE) til kapasitansene. Et slikt element har admittans [21]:

$$Y = Y_0(j\omega)^n = Y_0 \omega^n \left[\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + j \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right] \quad (2.40)$$

der Y_0 er en 'pseudokapasitans' for elementet, og $n \in [-1, 1]$. Slike elementer kan emulere en rekke kretselementer. For eksempel kan en ren kondensator beskrives som et element med $n=1$, mens en ren motstand kan beskrives med $n=0$. Et system av mange korngrenser er ofte godt beskrevet av en motstand i parallell med et CPE (RQ) med n rundt 0.80. Ved å bytte ut kapasitansen i et (RC)-element, endres den karakteristiske frekvensen (likning 2.39) til:

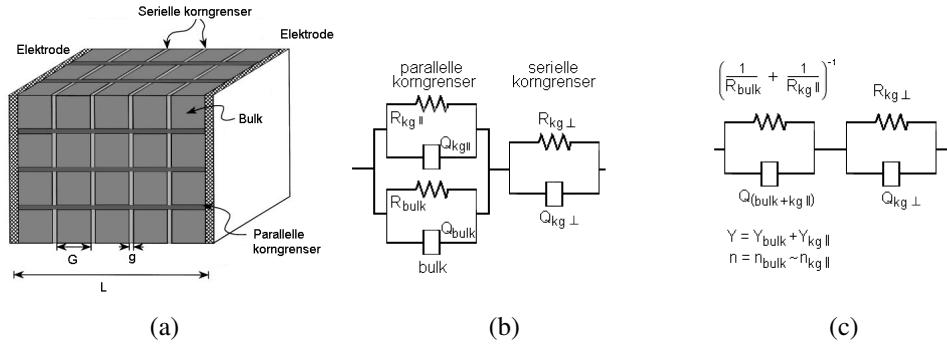
$$\omega_0 = \frac{1}{(Y_0 R)^{1/n}} \quad (2.41)$$

Den reelle kapasitansen for en slik parallellkobling kan igjen finnes fra den karakteristiske frekvensen [22]:

$$C = \frac{1}{R \omega_0} = Y_0^{\frac{1}{n}} R^{\frac{1}{n}-1} \quad (2.42)$$

2.3.4 Mursteinsmodellen

Som indikert i figur 2.3 kan et impedanssveip gi to halvsirkler som svarer til prøvens bulk og korngrenser. Hvorvidt begge halvsirklene vises, er dog avhengig



Figur 2.4: Mursteinsmodell for et polykrystallinsk materiale (a), med tilhørende fullstendig (b) og redusert ekvivalentkrets (c) [23]

av visse kriterier. I mursteinsmodellen antas det at polykrystallinske materialer kan beskrives som sammensatt av uniforme, kubeformede korn, adskilt av serielle og parallelle korngrenser (se figur 2.4a) [23]. Ladbærerne kan altså følge både bulk og de parallelle korngrensene, men må i begge tilfeller krysse de serielle korngrensene. Dette kan beskrives ved ekvivalentkretsen i figur 2.4b, som igjen kan forenkles til ekvivalentkretsen i figur 2.4c. Ved å definere $\sigma_i = \frac{L}{A} \frac{1}{R_i}$ fås:

$$\frac{1}{R_1} = \sigma_1 = \frac{2g}{G} \sigma_{kg} + \sigma_{bulk} \quad (2.43)$$

$$\frac{1}{R_2} = \sigma_2 = \frac{G}{g} \sigma_{kg} \quad (2.44)$$

For at det skal kunne observeres to adskilte halvsirkler i et impedanssveip, må R_1 og R_2 være relativt like, mens de karakteristiske frekvensene må være signifikant forskjellige. I materialer med normal mikrostruktur ($g \ll G$) kan det vises at disse kravene er tilfredsstilt kun dersom $\sigma_{bulk} > \sigma_{kg}$. Hvis så, skyldes den høyfrekvente halvsirkelen prøvens bulk, mens den lavfrekvente skyldes de serielle korngrensene. Følgelig reduseres likning 2.43 til $\frac{1}{R_1} = \sigma_1 = \sigma_{bulk}$, mens 2.44 forblir $\frac{1}{R_2} = \sigma_2 = \frac{G}{g} \sigma_{kg}$.

2.3.5 Konstant-frekvens-målinger

Impedansspektroskopi er en relativt tidkrevende prosess, ettersom hvert enkelt punkt i en måleserie krever et impedanssveip. I tilfeller der et materiales ledningsevne skal studeres som funksjon av temperatur, benyttes ofte en konstant frekvens i første omgang. Impedansen til materialet måles da over et stort temperaturintervall, eksempelvis 300-1000 °C. Som beskrevet i seksjon 2.3.4,

vil det i impedanssveip av polykrystallinske prøver der $\sigma_{\text{bulk}} > \sigma_{\text{kg}}$ observeres to halvsirkler dersom de karakteristiske frekvensene er signifikant forskjellige. I slike systemer er målinger ved konstant frekvens ikke trivielle. Ettersom den karakteristiske frekvensen (eksempelvis likning 2.39) til både bulk- og korngrensehalvsirkelen vil reduseres ved minkende temperatur, vil impedansen målt ved en gitt frekvens, gradvis forflyttes over de to halvsirklene. Et tenkelig (og observert) utfall er at målepunktet den valgte frekvensen gir gradvis vil forskyves fra korngrensehalvsirkelen ved høyere temperaturer til bulkhalvsirkelen ved lavere temperaturer. Følgelig vil den målte motstanden ved lave temperaturer representere bulkmotstanden, mens den ved høyere temperaturer vil representere summen av de to motstandene. Ettersom $\sigma_{\text{bulk}} > \sigma_{\text{kg}}$, vil motstanden og ledningsevnen ved høyere temperaturer domineres av korngrensene. Avhengig av forholdet mellom σ_{bulk} og σ_{kg} vil dette følgelig resultere i markante overganger i ledningsevnen ved enkelte temperaturer. I studier av eksempelvis protonledende materialer, kan dette lett feiltolkes og tilskrives overgang mellom transport av ulike ladningsbærere. Dette kan igjen resultere i at eksempelvis urealistisk høye protonledningsevner tilskrives materialet. Av den grunn er det ønskelig med en matematisk modell for beskrivelse av overgangen mellom bulk- og korngrensedominert ledningsevne (og impedans) ved en gitt frekvens som funksjon av temperatur. Dette krever derimot visse forenklinger og antagelser:

- Materialet antas å kunne beskrives ved mursteinsmodellen, og $\sigma_{\text{bulk}} > \sigma_{\text{kg}}$. Materialet kan følgelig beskrives ved en ekvivalentkrets bestående av to (RQ)-elementer i serie (se figur 2.4).
- Bulk- og korngrenseledningsevnene antas å være dominert av en type ladningsbærere. Ladningsbærerne beveger seg ved en aktivert hopp-prosess, slik at de partielle ledningsevnene har Arrheniustype temperaturavhengigheter:

$$G_{\text{kg}} = \frac{G_{0,\text{kg}}}{T} \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{kg}}}{RT}\right) \quad (2.45)$$

$$G_{\text{bulk}} = \frac{G_{0,\text{bulk}}}{T} \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{bulk}}}{RT}\right) \quad (2.46)$$

der $\sigma_i = G \frac{d}{A}$ og $G_{0,x}$ angir den preeksponentielle faktoren til bulk- og korngrenseledningsevnen.

Dersom materialet kan representeres ved ekvivalentkretsen i figur 2.4, vil materialets totale ledningsevne ved en gitt temperatur og frekvens være gitt av realdelen av ekvivalentkretsens totale admittans ($Y=G+jB$). Denne kan igjen

finnes ved å betrakte den totale impedansen:

$$\begin{aligned} Z_{\text{total}} &= Z_{\text{bulk}} + Z_{\text{kg}} \\ &= \frac{1}{Y_{\text{bulk}}} + \frac{1}{Y_{\text{kg}}} \end{aligned} \quad (2.47)$$

Admittansen til hvert (RQ)-element er igjen gitt ved konduktansen til lederen, samt admittansen til et CPE (likning 2.40):

$$Y_{\text{bulk}} = G_b + \omega^{n_b} Y_{0,b} \cos\left(\frac{n_b \pi}{2}\right) + j \omega^{n_b} Y_{0-b} \sin\left(\frac{n_b \pi}{2}\right) \quad (2.48)$$

$$Y_{\text{kg}} = G_{kg} + \omega^{n_{kg}} Y_{0,kg} \cos\left(\frac{n_{kg} \pi}{2}\right) + j \omega^{n_{kg}} Q_{kg} \sin\left(\frac{n_{kg} \pi}{2}\right) \quad (2.49)$$

Ved å kombinere dette gjennom likning 2.47, vil kretsens totale impedans være gitt av et uttrykk på formen:

$$\begin{aligned} Z_{\text{tot}} &= \left[\frac{\text{Re}(Y_b)}{\text{Re}(Y_b)^2 + \text{Im}(Y_b)^2} + \frac{\text{Re}(Y_{kg})}{\text{Re}(Y_{kg})^2 + \text{Im}(Y_{kg})^2} \right] \\ &\quad - j \left[\frac{\text{Im}(Y_b)}{\text{Re}(Y_b)^2 + \text{Im}(Y_b)^2} + \frac{\text{Im}(Y_{kg})}{\text{Re}(Y_{kg})^2 + \text{Im}(Y_{kg})^2} \right] \end{aligned} \quad (2.50)$$

Ettersom dette vil gi et relativt komplekst uttrykk, deles den totale impedansen i total resistans (R) og reaktans (X):

$$\begin{aligned} \text{Re}(Z_{\text{tot}}) &= \frac{G_b + \omega^{n_b} Y_{0,b} \cos\left(\frac{n_b \pi}{2}\right)}{(G_b + \omega^{n_b} Y_{0,b} \cos\left(\frac{n_b \pi}{2}\right))^2 + (\omega^{n_b} Y_{0,b} \sin\left(\frac{n_b \pi}{2}\right))^2} \\ &\quad + \frac{G_{kg} + \omega^{n_{kg}} Y_{0,kg} \cos\left(\frac{n_{kg} \pi}{2}\right)}{(G_{kg} + \omega^{n_{kg}} Y_{0,kg} \cos\left(\frac{n_{kg} \pi}{2}\right))^2 + (\omega^{n_{kg}} Y_{0,kg} \sin\left(\frac{n_{kg} \pi}{2}\right))^2} \end{aligned} \quad (2.51)$$

$$\begin{aligned} \text{Im}(Z_{\text{tot}}) &= \frac{\omega^{n_b} Y_{0,b} \sin\left(\frac{n_b \pi}{2}\right)}{(G_b + \omega^{n_b} Y_{0,b} \cos\left(\frac{n_b \pi}{2}\right))^2 + (\omega^{n_b} Y_{0,b} \sin\left(\frac{n_b \pi}{2}\right))^2} \\ &\quad + \frac{\omega^{n_{kg}} Y_{0,kg} \sin\left(\frac{n_{kg} \pi}{2}\right)}{(G_{kg} + \omega^{n_{kg}} Y_{0,kg} \cos\left(\frac{n_{kg} \pi}{2}\right))^2 + (\omega^{n_{kg}} Y_{0,kg} \sin\left(\frac{n_{kg} \pi}{2}\right))^2} \end{aligned} \quad (2.52)$$

Ettersom kun temperaturavhengigheten til ledningsevnen er blitt inkludert i denne utledningen, gjelder utledningen kun for dielektriske materialer der det kan antas at den relative dielektrisitetskonstanten, ϵ_r , er temperaturuavhengig. For materialer der ordningen av de elektriske dipolene endres med temperaturen,

blir denne tilnærmingen for grov. Dette gjelder blant annet materialet studert i denne oppgaven, PbZrO_3 . Dette kan inkluderes i den foregående utledningen ved å bytte ut konstant-fase-elementene i ekvivalentkretsen med temperaturavhengige kapasitanser. Basert på antagelsen om at materialets dielektrisitetskonstant følger Curie-Weiss lov (likning 2.36) kan kapasitansene uttrykkes ved:

$$C = \epsilon \frac{A}{d} = \epsilon_0 \frac{A}{d} \cdot \frac{K_C}{T - T_C} = \epsilon_0 \frac{K_C}{T - T_C} \quad (2.53)$$

Dette fører til at bulk- og korngrenseadmittansene (likning 2.48 og 2.49) endres til:

$$Y_{\text{bulk}} = G_b + j\omega\epsilon_0 \cdot \frac{K_{C,b}}{T - T_{C,b}} \quad (2.54)$$

$$Y_{\text{kg}} = G_{\text{kg}} + j\omega\epsilon_0 \cdot \frac{K_{C,\text{kg}}}{T - T_{C,\text{kg}}} \quad (2.55)$$

hvilket igjen fører til at den totale impedansen (likning 2.51 og 2.52) endres:

$$\text{Re}(Z_{\text{tot}}) = \frac{G_b}{(G_b)^2 + (\omega\epsilon_0 \cdot \frac{K_{C,b}}{T - T_{C,b}})^2} + \frac{G_{\text{kg}}}{(G_{\text{kg}})^2 + (\omega\epsilon_0 \cdot \frac{K_{C,\text{kg}}}{T - T_{C,\text{kg}}})^2} \quad (2.56)$$

$$\text{Im}(Z_{\text{tot}}) = \frac{\omega\epsilon_0 \cdot \frac{K_{C,b}}{T - T_{C,b}}}{(G_b)^2 + (\omega\epsilon_0 \cdot \frac{K_{C,b}}{T - T_{C,b}})^2} + \frac{\omega\epsilon_0 \cdot \frac{K_{C,\text{kg}}}{T - T_{C,\text{kg}}}}{(G_{\text{kg}})^2 + (\omega\epsilon_0 \cdot \frac{K_{C,\text{kg}}}{T - T_{C,\text{kg}}})^2} \quad (2.57)$$

2.4 Kvantemekanisk modellering

2.4.1 Mangepartikkelproblemet

Vekselvirkende atomer kan beskrives ved den ikke-relativistiske Schrödingerlikningen:

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (2.58)$$

der \hat{H} , den fulle Hamiltonoperatoren for systemet, er gitt ved:

$$\hat{H} = T_N(\mathbf{R}) + T_e(\mathbf{r}) + V_{NN}(\mathbf{R}) + V_{Ne}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + V_{ee}(\mathbf{r}) \quad (2.59)$$

De to første leddene, T_N og T_e beskriver den kinetiske energien til henholdsvis atomkjerner og elektroner, mens V_{NN} , V_{Ne} og V_{ee} representerer elektrostatiske vekselvirkninger mellom kjernene, kjerner og elektroner og mellom elektronene [24]. I teorien kan alle egenskaper ved et atomært system finnes ved å løse

den fullstendige Schrödingerlikningen, men i praksis er dette kun mulig for de enkleste systemene. For å kunne løse reelle systemer, er man avhengig av kraftige forenklinger av mangepartikkelproblemet uten å overse sentrale fysikalske egenskaper. Som en første approksimasjon benyttes ofte *Born-Oppenheimerapproksimasjonen* [25]. Ettersom atomkjernene er langt tyngre enn elektronene, kan det antas at elektronene beveger seg i et felt fra tilnærmet stasjonære atomkjerner. Dersom kjernene er i ro, er deres kinetiske energi lik null og den potensielle energien fra vekselvirkninger mellom kjernene konstant. Den fulle Hamiltonoperatoren (likning 2.59) kan derfor reduseres til \hat{H}_{el} :

$$\hat{H}_{el} = T_e(\mathbf{r}) + V_{Ne}(\mathbf{R}) + V_{ee}(\mathbf{r}) \quad (2.60)$$

Løsningen av Schrödingerlikningen med den forenklete H_{el} gir bølgefunksjonen, Ψ_{el} og totalenergien, E_{el} . Dette reduserer mangepartikkelproblemet noe, men Schrödingerlikningen for den elektroniske delen av systemet er fortsatt løsbart kun for små systemer. I årenes løp har det blitt utviklet en rekke metoder for å løse den elektroniske delen av mangepartikkelproblemer, for eksempel *Hartree-Fock*, *Thomas-Fermi* og *Tetthetsfunksjonalteori (DFT)*.

2.4.2 Tetthetsfunksjonalteori (DFT)

DFT er en *ab initio*¹ grunntilstandsteori for å løse det elektroniske mangepartikkelproblemet presentert i forrige seksjon. DFT har de siste 20 årene utviklet seg til å bli den mest benyttede metoden i *ab initio*-studier av mangepartikkelproblemer utenfor rekkevidde til metoder basert på eksakt diagonalisering. Dette tilegnes både god nøyaktighet, tidsbesparende beregninger og metodens evne til å beskrive strukturelle og elektroniske egenskaper for et stort antall materialgrupper. På lik linje med eksperimentister, som ofte bruker avanserte metoder uten å være eksperter på feltet, benytter et økende antall fysikere og kjemikere seg av kvantemekanisk modellering, uten særlig bakgrunn fra teoretisk fysikk eller kjemi. Det kan argumenteres med at viktige muligheter og begrensninger ved de ulike teoriene/metodene da lett oversees, men dette vil også være tilfelle ved eksperimentelle metoder operatøren ikke fullt ut har forstått. Et viktig poeng i den sammenheng er at målet med denne oppgaven ikke er en nøye studie av de teoremer og utledninger DFT utgjøres av. Oppgaven tar heller sikte på praktisk utnyttelse av DFT-beregninger som et 'svart-boks-verktøy' innen materialvitenskap (mer spesifikt, defektkjemi). Tidligere studier har vist at denne typen beregninger eksempelvis gir dannelsesenergier [26] og hydratiseringsentalpier [11] for perovskitter sammenliknbare med eksperimentelle resultater. Selve teorien vil derfor kun bli

¹Med betegnelsen *ab initio* menes at teorien/metoden utledes fra grunnprinsipper og at ingen empiriske data inkluderes

beskrevet kortfattet i denne oppgaven, og leseren henvises til dedikerte bøker på temaet for utfyllende informasjon (eksempelvis ref.[24]). Teorien i dette avsnittet er, i tillegg til oppgitte referanser, hentet fra ref. [24].

Grunnlaget for DFT slik vi kjenner den i dag, ble lagt av Hohenberg og Kohn i 1964 [27]. Det ble vist at for et system av vekselvirkende partikler i et eksternt potensial, $V_{\text{ekst}}(\mathbf{r})$, vil systemets grunntilstandselektrontetthet, $n_0(\mathbf{r})$, være unik. Systemets bølgefunksjoner (se likning 2.69), og fysiske egenskaper, er derfor unikt bestemt av $n_0(\mathbf{r})$. Videre finnes det en universell funksjonal av elektrontettheten, $F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})]$, slik at totalenergien, $E[n(\mathbf{r})]$; gitt ved:

$$\begin{aligned} E[n(\mathbf{r})] &= T_e[n(\mathbf{r})] + E_{ee}[n(\mathbf{r})] + E_{\text{ekst}}(\mathbf{r}) \\ &= F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})] + E_{\text{ekst}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.61)$$

minimeres av grunntilstandselektrontettheten, $n_0(\mathbf{r})$. $F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})]$ er altså lik:

$$F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})] = T_e[n(\mathbf{r})] + E_{ee}[n(\mathbf{r})] \quad (2.62)$$

og er uavhengig av det eksterne potensialet fra kjernene, V_{ekst} . Den klassiske Coulombvekselvirkningen kan så separeres fra de ikke-klassiske elektronvekselvirkningene slik at:

$$F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})] = T_e[n(\mathbf{r})] + J[n(\mathbf{r})] + E_{\text{ikl}}[n(\mathbf{r})] \quad (2.63)$$

der $J[n(\mathbf{r})]$ er den klassiske Coulombvekselvirkningen, eller Hartreeleddet, mens $E_{\text{ikl}}[n(\mathbf{r})]$ inneholder de resterende vekselvirkningene mellom elektronene. Av disse er det kun uttrykket for $J[n(\mathbf{r})]$ som er kjent, mens den eksplisitte formen på de andre bidragene er ukjent.

Grunnlaget for praktisk utnyttelse av tetthetsfunksjonaler ble lagt av Kohn og Sham i 1965 [28]. Et problem med formuleringen fra 1964 var måten elektronenes kinetiske energi ble representert på. Dette er derimot ikke tilfelle for orbitalbaserte teorier, som eksempelvis Hartree-Fock. Kohn og Sham viste at ved å introdusere konseptet om et ikke-vekselvirkende referansesystem, konstruert av et sett enpartikkelorbitaler, kan en større del av den kinetiske energien bestemmes eksakt. Nærmere bestemt er det den kinetiske energien til det ikke-vekselvirkende referansesystemet som kan bestemmes eksakt. Denne er ulik den reelle kinetiske energien, og det kan vises at den alltid er mindre eller lik den reelle kinetiske energien. Dette implementeres ved å dele uttrykket for $F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})]$ (likning 2.63) i bidragene:

$$F[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + J[n(\mathbf{r})] + E_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})] \quad (2.64)$$

T_s representerer her den eksakte kinetiske energien til det ikke-vekselvirkende referansesystemet med samme elektrontetthet som det vekselvirkende systemet. E_{XC} betegnes *exchange-korrelasjonsenergien* og er gitt ved:

$$E_{XC}[n(\mathbf{r})] = T_c[n(\mathbf{r})] + E_{ikl}[n(\mathbf{r})] \quad (2.65)$$

Med andre ord inneholder E_{XC} både den ukjente delen av den kinetiske energien, samt de ikke-klassiske elektron-elektronvekselvirkningene. Ved å kombinere dette med likning 2.61, kan totalenergien nå uttrykkes ved:

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + J[n(\mathbf{r})] + E_{XC}[n(\mathbf{r})] + E_{ekst}(\mathbf{r}) \quad (2.66)$$

Før dette kan utnyttes, må orbitalene, $\psi_i(\mathbf{r})$ med energi ε_i , for det ikke-vekselvirkende referansesystemet finnes. Dette gjøres ved å variere uttrykket for totalenergien med hensyn på elektrontettheten, og resulterer i et sett egenverdilikninger kalt *Kohn-Sham-likningene*:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}[n(\mathbf{r}), \mathbf{r}] \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.67)$$

Kohn-Sham-potensialet, V_{KS} , er igjen gitt ved:

$$V_{KS} = V_{ekst}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}[n(\mathbf{r})] + V_{XC}[n(\mathbf{r})] \quad (2.68)$$

der $V_{Hartree}$ er Hartreeleddet. Dersom en klarer å bestemme de ulike bidragene til KS-potensialet, kan en-partikkelorbitalene i likning 2.67 bestemmes. Dette bestemmer igjen grunntilstandselektrontettheten gjennom:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.69)$$

og grunntilstandsenergien gjennom likning 2.66. Ut fra likning 2.68 sees det at V_{KS} avhenger av $n(\mathbf{r})$, slik at likningene ikke kan løses direkte. I praksis løses dette ved å iterativt 'gjette' en utgangselektrontetthet. Denne benyttes så til å løse Kohn-Shamlikningene (likning 2.67), hvilket resulterer i en ny elektrontetthet. Den iterative syklusen repeteres til grunntilstanden er nådd.

Kohn-Shammetoden er i prinsippet eksakt, og dersom det hadde vært mulig å bestemme den eksakte formen på funksjonalen for V_{XC} , ville metoden gitt den korrekte grunntilstandsenergien til systemet. Approksimasjonen kommer kun inn i det en approksimativ form på funksjonalen for V_{XC} må antas. Hovedmålet med utviklingen av moderne DFT er av den grunn å finne bedre approksimasjoner for nettopp V_{XC} .

2.4.3 Exchange- og korrelasjonsapproksimasjoner

Hovedproblemet med DFT er, som tidligere nevnt at den eksakte formen på exchange-korrelasjonsfunksjonen, E_{XC} , er ukjent og følgelig må approksimeres.

En av de enkleste approksimasjonene er *Local Density Approximation* (LDA), som ble foreslått av Kohn og Sham [28]. De innså at E_{XC} kunne forenkles ved å anta at exchange-korrelasjonsbidraget er lik bidraget i en fri elektrongass med samme elektrontetthet, og energi $\epsilon_{XC}^{\text{hom}}$. Altså antas elektrontettheten lokalt å være konstant i systemet. I LDA er E_{XC} gitt ved:

$$E_{XC}^{\text{LDA}}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{\text{hom}}[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.70)$$

Grunnet den lokale naturen til E_{XC}^{LDA} , gir LDA gode resultater for systemer som oppfører seg som en fri elektrongass, eller systemer der elektrontettheten varierer lite mellom nærliggende punkter. Generelt overbindes systemer ved bruk av LDA, hvilket eksempelvis gjenspeiles i underestimerte gitterkonstanter og bindingslengder.

For systemer med hurtig varierende elektrontettheter, som for eksempel sterkt korrelerte systemer med d- eller f-elektroner, er det ikke lenger plausibelt å anta en lokalt konstant elektrontetthet. Dette er tilfelle for de fleste reelle systemer, og følgelig bør gradienter i elektrontettheten tas i betraktning. Den enkleste typen gradientkorrigerede funksjonaler er såkalte *Generalized-Gradient Approximation*-funksjonaler (GGA), og har formen:

$$E_{XC}^{\text{GGA}}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{\text{GGA}}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.71)$$

GGA kommer i mange utgaver. I materialvitenskap er eksempelvis PW91 [29] og PBE [30] av de mest benyttede funksjonalene, der PBE har blitt benyttet i denne oppgaven. Vanligvis gir beregninger med GGA-funksjonaler bedre resultater enn bruk av LDA. Eksempelvis unngås overbindingen som er tilfelle for LDA, men systemene kan til tider underbindes i stedet. Spesielt representeres hydrogenbindinger langt bedre ved bruk av GGA enn LDA (selv om DFT ikke representerer H-atomet i seg selv korrekt), hvilket er et viktig moment ved teoretiske studier av hydrogen i faste stoffer [31].

Praktisk utnyttelse av DFT-beregninger vil bli beskrevet nærmere i kapittel 5.

Kapittel 3

Litteratur

3.1 PbZrO_3

3.1.1 Struktur og dielektriske egenskaper

De dielektriske egenskapene til PbZrO_3 ble først beskrevet av Roberts i 1950 [17]. Han beskrev her en faseovergang som forekom ved 236°C ved oppvarming og 232°C ved nedkjøling. Som vist i figur 3.1 stiger den dielektriske konstanten for materialet til en skarp topp omkring disse temperaturene (Curie-temperaturen, T_C). Ved videre oppvarming avtar den dielektriske konstanten med en klar Curie-Weiss temperaturavhengighet. Roberts konkluderte derfor med at materialet var ferroelektrisk under faseovergangen. Over faseovergangen er materialet derimot paraelektrisk.

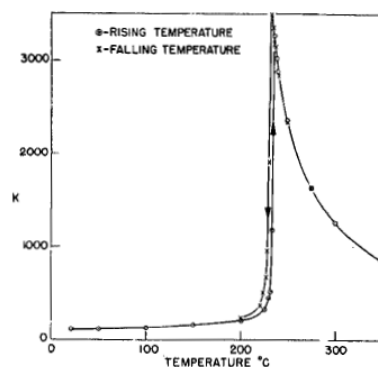


Fig. 2. Dielectric constant of lead zirconate at varying temperature.

Figur 3.1: Den dielektriske konstanten til PbZrO_3 som funksjon av temperatur omkring faseovergangen. Hentet fra Roberts [17].

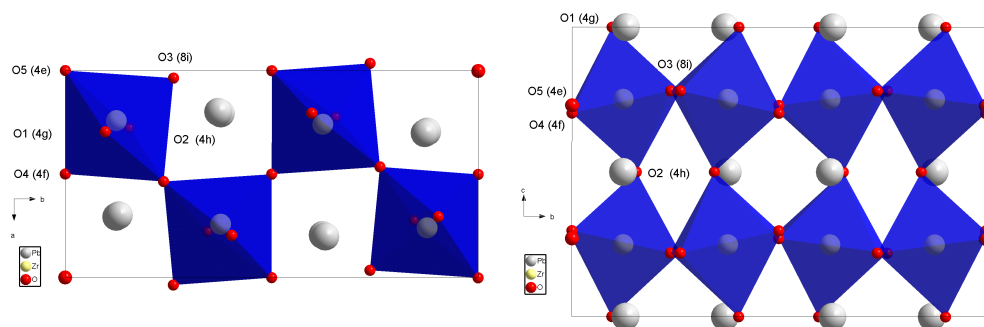
Året etter ble det imidlertid vist at Pb-atomene gjennomgikk antiparallelle forflytninger i forhold til de omliggende O-atomene, og at PbZrO_3 i realiteten var antiferroelektrisk [32, 18]. Dette ble også vist i den første fullstendige strukturanalysen av lavtemperaturfasen av Jona et al. [33]. Det ble her konkludert med at romtemperaturstrukturen hadde ortorombisk symmetri, og enten tilhørte den ikke-sentrosymmetriske romgruppen $Pba2$ eller den sentrosymmetriske $Pbam$, hvorpå valget falt på $Pba2$. Strukturen har senere blitt studert en rekke ganger. I senere arbeider (blant annet Fujishita et al. [34]), ble bedre tilpasninger til røntgendiffraksjonsdata funnet ved bruk av den sentrosymmetriske romgruppen $Pbam$. Også i de kombinerte røntgen- og nøytrondiffraksjonsstudiene av Corker et al. [35], samt Teslic og Egami [36] ble det konkludert med at strukturen faktisk tilhørte den sentrosymmetriske romgruppen $Pbam$ fra 100-503 K. Dette ble senere vist å være tilfelle også ved 10 K av Fujishita et al. [37]. I beregningene i denne oppgaven, er de strukturelle data rapportert av Corker et al. [35] blitt benyttet. Den ortorombiske enhetscellen består av 8 formelenheter PbZrO_3 , og har akselengder $a=5.884$, $b=11.787$, $c=8.231$ Å. Strukturell informasjon rapportert i arbeidet er gjengitt i tabell 3.1. Av tabellen fremgår det at strukturen er bygd opp av to krystallografisk forskjellige Pb-posisjoner, og fem forskjellige O-posisjoner, mens Zr-posisjonene er identiske.

Tabell 3.1: Strukturell informasjon for PbZrO_3 hentet fra Corker et al. [35].

Atom	Posisjon	x	y	z
Pb(1)	4g	0.6991	0.12988	0
Pb(2)	4h	0.7066	0.12349	0.5
Zr(1)	8i	0.24173	0.12363	0.24901
O(1)	4g	0.2955	0.0967	0
O(2)	4h	0.2775	0.1557	0.5
O(3)	8i	0.0357	0.2621	0.2204
O(4)	4f	0	0.5	0.2967
O(5)	4e	0	0	0.2703

Figur 3.2 illustrerer den ortorombiske strukturen til PbZrO_3 projisert henholdsvis langs c- og a-aksen. Av figurene fremgår det at Pb-ionene er forflyttet antiparallelt langs a-aksen i forhold til deres posisjoner i den perfekte kubiske strukturen. Dette gir opphav til materialets antiferroelektriske egenskaper. Over faseovergangen har PbZrO_3 en kubisk perovskittstruktur med akselengde $a=4.1614$ Å. Denne strukturen tilhører romgruppen $Pm-3m$, og består av én formelenhet PbZrO_3 [38].

Det ble tidlig observert to dielektriske avvik i faseovergangen i PbZrO_3 [18],

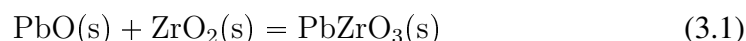


Figur 3.2: Prosjeksjon av den ortorombiske lavtemperaturstrukturen til PbZrO_3 langs c - og a -aksen. Strukturen er tegnet basert på strukturell informasjon fra Corker et al. [35].

hvilket indikerte en fase mellom den antiferroelektriske og den paraelektriske. En rekke arbeider har foreslått at fasen har ferroelektriske egenskaper, med et stabilitetsområde rundt 230-235 °C [39, 40, 41, 42, 43, 44]. Det synes som fasens egenskaper og stabilitetsområde avhenger både av materialets defektsituasjon og ytre påvirkninger. Enkelte studier har derimot foreslått at den mellomliggende fasen er antiferroelektrisk (AFE-2) [36, 45]. Den nøyaktige Curie-temperaturen til PbZrO_3 varierer følgelig også noe for ulike studier, men oppgis som oftest til å ligge rundt 230 °C.

3.1.2 Stabilitet

Det er allment kjent at behandling av Pb-holdige materialer ved høyere temperaturer påvirkes av de flyktige egenskapene til PbO. Dette gjelder også PbZrO_3 , som tolererer et relativt stort underskudd på A-plass. Toleransen for ikke-støkiometri har blitt kvantifisert av blant andre Holman og Fulrath [15]. Det ble her vist at alle sammensetninger i PbZrO_3 - PbTiO_3 -systemet (se figur 1.3) tåler store mengder PbO-underskudd, uten utfelling av sekundærfaser. Eksempelvis tåler ren PbZrO_3 opptil 9.5% PbO-underskudd, mens $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ tåler 2.5%. Som vil bli beskrevet i løpet av oppgaven, domineres blant annet materialets elektriske egenskaper av Pb- og O-vakanser dannet under varmebehandling av materialet. Av den grunn er det interessant å undersøke materialets termodynamiske stabilitet med hensyn på de binære oksidene PbO og ZrO_2 ;



Dannelsesentalpien for PbZrO_3 fra de binære oksidene er blitt målt eksperimentelt flere ganger. Rane et al. [46] oppgir $\Delta H_{f,oks}^0(298\text{K}) = 0.42 \pm 4.28 \text{ kJ mol}^{-1}$ og

$\Delta H_{f,oks}^0(973K) = -2.63 \pm 4.22 \text{ kJ mol}^{-1}$, mens Takayama-Muromachi og Navrotsky [47] oppgir $\Delta H_{f,oks}^0(1073K) = 1.72 \pm 6.6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

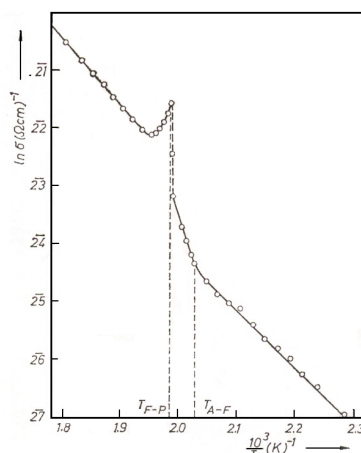
De oppgitte termodynamiske data viser følgelig at dannelsen av PbZrO_3 fra de binære oksidene er svakt eksoterm, eventuelt svakt endoterm. Dersom dannelsen er endoterm, er materialet følgelig entropistabilisert ved reelle temperaturer. Som vil bli vist i oppgavens resultatkapittel, kan dette ha innvirkning på grunntilstandsberegninger (altså ved 0 K) av eksempelvis kationvakanser i PbZrO_3 (se seksjon 6.1.3).

3.1.3 Elektrisk ledningsevne

Litteraturen på elektrisk ledningsevne i udopet PbZrO_3 begrenser seg til et fåtall arbeider. Disse presenteres i første omgang.

Elektrisk ledningsevne i udopet PbZrO_3 har blitt studert av blant andre Handerek [48]. I studiet ble det benyttet DC-målinger for bestemmelse av den elektriske ledningsevnen i temperaturintervallet rundt faseovergangen (200-300 °C). Den målte elektriske ledningsevnen viste en aktivert oppførsel som funksjon av temperatur, og aktiveringsenergien ble beregnet til å være 0.906 eV i den paraelektriske fasen og 3.01 eV i den antiferroelektriske fasen. Det ble konkludert med at ledningsevnen skyldtes transport av elektroniske ladningsbærere. Hoppet i ledningsevnen ved Curie-temperaturen ble videre forklart med endringen i materialets krystallstruktur ved denne temperaturen. Ujma og Handerek [41] studerte også elektriske egenskaper i enkrystallinsk PbZrO_3 ved hjelp av DC-målinger. Målingene viste her aktiveringsenergier på 0.9 eV for den elektriske ledningsevnen i den paraelektriske fasen og 1 eV i den antiferroelektriske (se figur 3.3). For den mellomliggende fasen ble det observert en aktiveringsenergi på 2.8 eV. Mens aktiveringsenergien over faseovergangen er i samsvar med verdien rapportert av Handerek [48], avviker verdiene under faseovergangen mye. Dette reflekterer muligens at materialets ledningsevne under faseovergangen er avhengig av prøvens termiske historie.

Ujma et al. [49] studerte termoelektrisk effekt og ledningsevne i udopet, polykrystallinsk PbZrO_3 i temperaturintervallet 340-600 °C (altså i den kubiske fasen). Ut fra målinger av Seebeck-koeffisienten ble det konkludert med at PbZrO_3 var en p-type halvleder i det undersøkte temperaturintervallet. Videre ble det vist at den elektriske ledningsevnen viste en klar Arrheniustype temperaturoppførsel, i tråd med studiene presentert tidligere. Det ble derimot observert en endring i aktiveringsenergien rundt 450 °C, og Seebeck-målingene indikerte også en endring i ledningsmekanismen med denne temperaturen. Aktiveringsenergien ble beregnet



Figur 3.3: Elektrisk ledningsevne i enkrystallinsk PbZrO_3 i temperaturintervallet rundt faseoverganger. Hentet fra Ujma og Handerek [41].

til 1.03 eV over 450 °C, og 1.31 eV under 450 °C.

Ujma et al. [50] viste senere at p-ledningsevnen i PbZrO_3 kunne kompenseres ved moderate mengder donordoping med Nb (0.4-1.4%). Dopingkonsentrasjoner over 1.4% resulterte derimot igjen i økt p-ledningsevne. Dette ble satt i sammenheng med tidligere konklusjoner om at p-ledningsevnen i materialet skyldes dannelse av Pb-vakanser under sintring. Ut fra dette ble det konkludert med at moderate mengder Nb-defekter kompenseres av dannelse av elektroner, mens høyere konsentrasjoner i tillegg kompenseres av dannelse av Pb-vakanser. Følgelig vil store Nb-konsentrasjoner resultere i forsterkning av p-ledningsevnen som skyldes Pb-vakanser dannet under syntese av materialet. Studiet viste også også at tilsetning av 1.2% Nb reduserte T_C fra 230 til 150 °C.

I motsetning til i PbZrO_3 , har elektrisk ledningsevne i $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT), med ulike mengder Ti, blitt studert nærmere en rekke ganger. Enkelte utvalgte studier presenteres i påfølgende avsnitt. Ettersom Ti er isovalent med Zr, og PbZrO_3 er dominert av defekter i Pb- og O-gitteret, kan det forventes at PZT viser tilsvarende ledningsmekanismer som PbZrO_3 . 3d-tilstandene til Ti resulterer dog i et noe mindre elektroniske båndgap for PbTiO_3 enn PbZrO_3 . Følgelig kan det antas at Ti-doping av PbZrO_3 hovedsaklig påvirker ledningsmekanismer med ledningsbåndskarakter. Det bør her også nevnes at Ti-nivåer over 5% resulterer i en ferroelektrisk romtemperaturstruktur (se figur 1.3), og en noe høyere Curie-temperatur, hvilket kan påvirke ledningsevnen ved lavere temperaturer.

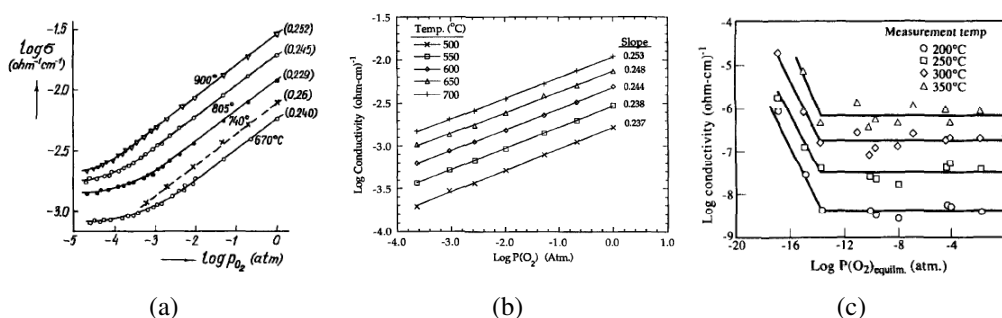
Prisedsky et al. [14] studerte ledningsevnen og Seebeckkoeffisienten i polykrySTALLINSK PZT i kontrollerte O_2 og PbO-atmosfærer mellom 600 og 1000 °C (se figur 3.4a). Ledningsevnen viste en klar $p_{O_2}^{1/4}$ -avhengighetene ved høyere p_{O_2} . Dette satt i sammenheng med det teoretiske Brouwerdiagrammet (tilsvarende diagrammet vist i oppgavens teoridel, figur 2.1a), viste at v_{Pb}'' og $v_O^{\bullet\bullet}$ var de dominerende defektene i materialet ved høyere temperaturer. Altså er den gjeldende elektronøytraliteten $2[v_{Pb}''] = 2[v_O^{\bullet\bullet}] + p$ med $2[v_O^{\bullet\bullet}] \gg p$. Basert på p_{O_2} -avhengighetene, og målinger av Seebeckkoeffisienten, ble det konkludert med at ledningsevnen var dominert av p-ledning. Ledningsmekanismen ble tilegnet bevegelse av små polaroner. Basert på AC-impedansspektroskopi, ble det også konkludert med at korn grensene hadde liten innflytelse på de målte ledningsevnene ved høyere temperaturer.

Raymond og Smyth [51, 52] observerte tilsvarende p_{O_2} -avhengigheter for PZT i temperaturintervallet 500-700 °C (se figur 3.4b). Også her konkluderes det med at ledningsevnen er dominert av p-ledningsevne. Basert på EPR-målinger utført av Warren et al. [53], der eksistensen av Pb^{3+} -sentere ble påvist, ble det foreslått at assosiasjon mellom Pb^{2+} og hull resulterer i den aktiverte transportmekanismen;



Resultatene oppnådd i studiet gir intet klart svar på den egentlige naturen til assosiasjonssentrene, og det nevnes at v_{Pb}'' muligens også kan fungere som dype assosiasjonssentere for elektronhull, da i form av v_{Pb}' . I senere arbeider observerte de samme forfatterne ingen p_{O_2} -avhengighet ned til relativt lave p_{O_2} i prøver hurtig nedkjølt fra 700 °C (se figur 3.4c)[54, 55]. For de aller laveste p_{O_2} ble det derimot observert en økning i ledningsevnen med minkende p_{O_2} . Det p_{O_2} -uavhengige området ved disse temperaturene ble her tilegnet et dominerende ionisk bidrag fra oksygenioner til ledningsevnen. Den skarpe økningen i ledningsevnen ved svært lave p_{O_2} ble derimot forklart med en mulig overgang til n-type dominert elektrisk ledning.

Boukamp et al. [56] studerte elektronisk og ionisk ledningsevne i PZT ved hjelp av AC-impedansspektroskopi i ulike N_2/O_2 -blandinger i temperaturintervallet 600-150 °C. Basert på dekonvoluttering av impedansspektre, viste det elektroniske bidraget til ledningsevnen en klar $p_{O_2}^{1/4}$ -avhengighet ved 600 °C. Dette er en klar indikasjon på p-type dominert ledningsevne, og er i samsvar med de tidligere presenterte arbeidene. Det ble også observert et mindre, p_{O_2} -uavhengig, ionisk bidrag ved 600 °C. Både den elektroniske og ioniske ledningsevnen viste Arrheniustype temperaturoppførsel i det målte temperaturintervallet, og det ble observert en markant økning i aktiveringsenergien under faseovergangen. Over faseovergangen



Figur 3.4: Elektrisk ledningsevne som funksjon av p_{O_2} ved ulike temperaturer for PZT fra a) Prisedsky et al. [14], b) Raymond og Smyth [52] og c) Raymond og Smyth [54].

ble aktiveringsenergien for den elektroniske og ioniske ledningsevnen beregnet til henholdsvis 0.86 og 0.62 eV i luft, og 0.92 og 0.29-0.40 eV i N_2 . Under T_C ble det videre observert en markant reduksjon i både den elektroniske og ioniske ledningsevnen ved rask nedkjøling fra 600 °C i N_2 , sammenliknet med gradvis avkjøling i luft. Dette viser at materialet utveksler oksygen med omgivelsene til rundt 350 °C, hvorpå defektsituasjonen fryses inn. Den markante reduksjonen i både den elektroniske og ioniske ledningsevnen i den tetragonale fasen ved rask nedkjøling, ble forklart med dannelse av assosiasjonskomplekser mellom Pb- og O-vakanser, $v_{\text{Pb}}^{\text{II}} - v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, samt Pb-vakanser og elektronhull, v_{Pb}^{I} .

Basert på den presenterte litteraturen, synes det som det er bred enighet om at ledningsevnen i polykrystallinsk $\text{PbZrO}_3/\text{PZT}$ er gitt av Pb- og O-vakanser dannet under varmebehandling av materialet:



Ved høyere temperaturer kompenseres Pb-vakansene av O-vakanser, men grunnet større mobilitet for elektroniske enn ioniske ladningsbærere, domineres ledningsevnen av p-ledning ved høye p_{O_2} . Hullene beveger seg ved en aktivert hopp-prosess, der Pb^{2+} sannsynligvis fungerer som assosiasjonssentere for hullene. Det synes også som klart at materialet viser et visst ionisk bidrag fra oksygenioner (vakanser) til ledningsevnen ved lavere temperaturer og/eller lave p_{O_2} .

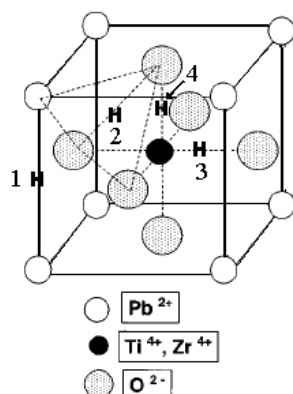
3.1.4 Hydrogen i $\text{PbZrO}_3/\text{PZT}$

Det finnes per dags dato ingen dedikerte studier av hydrogen i ren PbZrO_3 . Som tidligere nevnt, resulterer substitusjon av Zr med Ti, i ferroelektriske romtemperaturstrukturer (se figur 1.3). De siste tiårene har det blitt vist at komponenter basert

på $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) degraderer og mister sine ferroelektriske egenskaper ved behandling i $\text{H}_2(\text{g})$ -holdige atmosfærer. Effekt av hydrogen på PZT har av den grunn blitt studert en rekke ganger.

Kushida-Abdelghafar et al. [5] studerte tynnfilmer av PZT, med og uten Pt-elektroder. Det ble her observert at prøver med Pt-elektroder mistet sine ferroelektriske egenskaper (halvert dielektrisk konstant, samt tap av spontan polarisering) ved behandling i 4% $\text{H}_2(\text{g})$ i $\text{N}_2(\text{g})$ ved 300°C . Egenskapene forble derimot uendret ved behandling i ren $\text{N}_2(\text{g})$. Videre ble det observert at prøven uten Pt-elektroder degraderte først ved $\text{H}_2(\text{g})$ -behandling over 450°C . Det konkluderes følgelig med at $\text{H}_2(\text{g})$ -behandlingen var årsaken til tapet av de ferroelektriske egenskapene, og at Pt-elektroden katalyserte degraderingen. Selve PZT degraderte også noe uten Pt-elektroder ved høyere temperaturer. Forfatterne foreslår videre to mulige årsaker til degraderingen; enten at $\text{H}_2(\text{g})$ -behandlingen induserer stress mellom Pt-elektroden og PZT, eller en Pt-katalysert reduksjonsreaksjon på Pt-PZT-grensen eller i korngrensene. Shimamoto et al. [6] observerte at PZT med Pt-elektroder ble mer påvirket av $\text{H}_2(\text{g})$ -behandlingen enn tilsvarende prøver med Au eller Ag-elektroder. Dette styrker antagelsen om at Pt-elektrodene katalyserer absorpsjon og reduksjon av $\text{H}_2(\text{g})$ og påfølgende degradering av PZT.

Aggarwal et al. [7] observerte også at PZT-filmer behandlet i hydrogen i temperaturintervallet $200\text{--}450^\circ\text{C}$ ikke lenger var ferroelektriske etter behandlingen. Videre ble det observert at motstanden i filmene falt betraktelig etter behandlingen. Også i dette arbeidet foreslås to mulige degraderingsmekanismer. Enten at det lave oksygenpartialtrykket i $\text{H}_2(\text{g})/\text{N}_2(\text{g})$ fører til tap av oksygen fra prøven, som igjen vil føre til dannelse av elektroner, eller absorpsjon og påfølgende ionisering av hydrogen i materialet, som også kan føre til dannelse av elektroner. Den første muligheten ble derimot utelukket, ettersom filmer behandlet i $\text{N}_2(\text{g})$ ved høyere temperaturer ikke viste tegn til degradering. Den elektriske karakteriseringen ble supplert med Ramananalyse av prøvene etter H_2 -behandling, hvorpå typiske O-H-strekkefrekvenser ble observert. Basert på Ramanresultatene foreslås også mulige protonposisjoner i strukturen (se figur 3.5). Det argumenteres derimot med at, grunnet manglende topper i spekteret, er posisjon 1 og 3 uokkuperte. Ettersom det er ukjent hvordan et proton i posisjon 2 vil påvirke materialets ferroelektriske egenskaper, legges hovedvekten på posisjon 4, som er tilsvarende posisjonen foreslått i SrTiO_3 av Weber et al. [57] (se seksjon 3.4). Det argumenteres for at et proton i en slik posisjon vil hindre spontan polarisering av materialet, hvilket også ble vist ved hjelp av pyroelektriske målinger etter $\text{H}_2(\text{g})$ -behandlingen. Følgelig konkluderes det med at absorpsjon av $\text{H}_2(\text{g})$ i form av hydroksiddefekter er hovedårsaken til degradering av PZT.



Figur 3.5: Mulige protonposisjoner i PZT foreslått fra Ramanstudier av Aggarwal et al. [7].

Ikarashi [58] observerte ved hjelp av TEM at $\text{H}_2(\text{g})$ -behandling av PZT/Pt resulterte i strukturelle endringer nær Pt-elektroden og langs korn grensene. Områdene ble studert nærmere ved EDS, hvorpå det ble funnet at $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ -forholdet var langt mindre enn i resten av filmen. Dette ble tilegnet reduksjon av Pb i korn grensene, med påfølgende diffusjon av Pb til elektroden der Pt-Pb-legeringer ble dannet. Effekt av korn grenser på hydrogens innvirkning på PZT er også studert av Lee og Joo [59]. Her ble en tynnfilm av Ta-dopet PZT studert, men i stedet for heldekkende toppelektrode, ble det plassert mikroelektroder av Pt henholdsvis direkte på en korn grense, nær en korn grense, og så langt fra en korn grense som mulig. Det ble her vist at de ferroelektriske egenskapene målt ved elektroden på korn grensene endret seg mest ved behandling i $\text{H}_2(\text{g})$. Det ble også observert noe degradering ved elektrodene midt på et korn, men det konkluderes her med at reduksjon av Pb i korn grensene er hovedårsaken til degraderingen av PZT.

I et forsøk på å utelukke mulig effekter av O_2/PbO -tap fra PZT i reduserende atmosfære, samt katalyserende effekter fra Pt-elektroder, studerte Aggarwal et al. [60] tynne filmer av PZT med $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ som elektrode. Det hele ble dekket med TiO_x , og filmen var følgelig isolert fra omgivelsene. Også her ble det vist at motstanden i filmen minket og at filmens ferroelektriske egenskaper ble redusert ved $\text{H}_2(\text{g})$ -behandling ved 450°C . Videre ble det vist at PZT gjenvant sine ferroelektriske egenskaper fullstendig ved behandling i ren $\text{N}_2(\text{g})$ ved forskjellige temperaturer. Eksempelvis ble det observert at behandling i 30 min i $\text{N}_2(\text{g})$ var tilstrekkelig ved 500°C , mens nærmere 4 timers $\text{N}_2(\text{g})$ -behandling måtte til ved 400°C . Effekten av behandling i varierende mengder $\text{H}_2(\text{g})$ ble også undersøkt. Eksempelvis ble det vist at filmer behandlet i 0.5% $\text{H}_2(\text{g})$ gjenvant sine ferroelek-

triske egenskaper etter $N_2(g)$ behandling i 15 min ved $400^\circ C$, og etter 30 min for filmer behandlet i 1 % $H_2(g)$. Det faktum at materialet gjenvant sine egenskaper fullstendig ved behandling i $H_2(g)$ -fattig atmosfære, indikerer absorpsjon og desorpsjon av hydrogen fra materialet. Ettersom den nødvendige behandlingstiden i $N_2(g)$ varierte med temperatur, konkluderes det med at desorpsjonen er diffusjonsstyrt, og er drevet av en kjemisk potensialgradient mellom materialet og atmosfæren. Det faktum at behandling i $N_2(g)$ -atmosfære er tilstrekkelig for å gjenvinne de ferroelektriske egenskapene indikerer også at O_2 -tap (dannelse av oksygenvakanser) ikke er årsaken til degraderingen. Den elektriske karakteriseringen ble også her supplert med Ramanstudier, hvorpå typiske O-H-frekvenser ble observert etter $H_2(g)$ -behandlingen. Etter behandling i $N_2(g)$ ved $400^\circ C$ ble frekvensene kraftig redusert. Basert på disse observasjonene, konkluderes det også her med at inkorporeringen av hydrogen i form av hydroksiddefekter i gitteret er hovedårsaken til degraderingen av PZT-baserte ferroelektrika. Hydroksiddefektene kan igjen effektivt fjernes fra materialet ved behandling i hydrogenfattige atmosfærer ved høyere temperaturer.

Park og Chadi [61] studerte den atomære og elektroniske strukturen til interstitielle hydrogenatomer i ellers defektfri kubisk (paraelektrisk) og tetragonal (ferroelektrisk) $PbTiO_3$ ved hjelp av DFT-baserte beregninger. Det nevnes her at hydrogen danner et donornivå over ledningsbåndet, og følgelig alltid vil eksistere som protoner i materialet. Det vises også at protonet danner en sterk binding med det nærliggende oksygenatomet, men den mest stabile protonposisjonen ble funnet utenfor TiO_6 -oktaederet, i motsetning til Ramanstudiene av Aggarwal et al. [7] (se figur 3.5). Videre ble det indikert at ordningen av protonene ikke nødvendigvis reduserer den ferroelektriske polariseringen i materialet, men faktisk adderes til polariseringen grunnet ordningen av kationene. O-H-dipolene kan derimot føre til stabilisering av en polariseringsretning (såkalt 'imprint'), slik at materialets respons på et elektrisk felt allikevel påvirkes (materialet svarer tregere på feltet ettersom protonet må 'flyttes' langt).

Hydrogens innflytelse på $PbTiO_3$ ble også nylig studert av Stashans og Rivera [62] ved hjelp av Hartee-Fock-baserte, kvantemekaniske beregninger. I dette arbeidet er hovedvekten lagt på protonets posisjon og innvirkning på den tetragonale, ferroelektriske strukturen. Det nevnes også her at hydrogen introduserer donornilstander over ledningsbåndet, og følgelig oppfører seg som en grunn donor i $PbTiO_3$. Basert på forflytning av ioner og de partielle ladningene på ioner nær den introduserte hydrogendefekten, konkluderes det med at introduksjon av H i form av protoner i $PbTiO_3$ vil redusere den ferroelektriske polariseringen i bulk med 7-10%.

Xiong og Robertson [63] studerte hydrogennivåer i en rekke oksider ved hjelp av DFT-baserte beregninger. I den sammenheng ble det også utført beregninger på nøytralt hydrogen i PbZrO_3 og PbTiO_3 . I arbeidet oppgis dessverre få spesifikke resultater for disse systemene, men det nevnes at interstitielt, nøytralt hydrogen danner et donornivå over toppen av ledningsbåndet både i PbZrO_3 og PbTiO_3 , i samsvar med beregningene på PbTiO_3 av Park og Chadi [61] og Stashans og Rivera [62]. Det bør merkes at de beregningstekniske detaljene oppgitt i arbeidet er noe ufullstendige (eksempelvis vilkårlig H-posisjon). Som vil bli beskrevet nærmere i seksjon 3.2, vil det faktum at hydrogennivået ender opp over kanten av ledningsbåndet, resultere i at hydrogenet ioniseres og bindes til et oksygenatom i form av en $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ -defekt. Dersom ingen andre kompenserende defekter er til stede i materialet, økes også elektronkonsentrasjonen. Dette er i samsvar med de eksperimentelle studier av blant annet Aggarwal et al. [7], der det ble observert at motstanden i PZT-filmer minket ved behandling i $\text{H}_2(\text{g})$, samt at Ramanstudier indikerte eksistensen av $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ -defekter.

Det synes som det er bred enighet om at $\text{H}_2(\text{g})$ -behandlingen er hovedårsaken til degraderingen av ferroelektrika basert på PZT, selv om selve degraderingsmekanismen ikke fullt ut er forstått. Videre synes det som klart at $\text{H}_2(\text{g})$ absorberes i strukturen i form av protoner ved relativt høye temperaturer, og følgelig fryses inn ved avkjøling til romtemperatur. Det eksisterer derimot motstridende resultater angående O-H-dipolens innvirkning på den ferroelektriske polariseringen i PZT. Det faktum at materialet synes å gjenvinne sine ferroelektriske egenskaper ved behandling i hydrogenfattige atmosfærer ved høyere temperaturer, indikerer at materialet viser en viss transport av hydrogen i form av protoner. Som beskrevet tidligere, har det ved hjelp av ledningsevnestudier blitt observert en viss oksygenionledningsevne i materialet ved de relevante temperaturene. Felles for alle de presenterte ledningsevnestudiene er at de er utført i atmosfærer med små/ukjente mengder $\text{H}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Følgelig bør det også kunne observeres et visst ionisk bidrag fra protoner til ledningsevnen i PbZrO_3 ved moderate temperaturer.

3.2 Hydrogen i halvledere og isolatorer

Van de Walle og Neugebauer publiserte i 2006 [10] en oversiktsartikkel, hvor hydrogens oppførsel i en rekke halvledere beskrives i detalj. Arbeidet baseres hovedsaklig på DFT-baserte *ab initio*-beregninger av dannelsesenergier for hydrogendefekter i ulike ladningstilstander i en rekke halvledere. Denne typen beregninger har de siste tiårene bidratt signifikant til forståelsen av hydrogens oppførsel i ulike materialer. En nærmere beskrivelse av disse beregningsmetodene vil bli gitt i kapittel 5. Generelt er dannelsesenergien for en hydrogendefekt i

ladningstilstand q gitt ved:

$$\Delta E_{\text{H}_i^q}^f = E_{\text{H}_i^q}^{\text{tot}} - E^{\text{tot}}(\text{perfekt}) - \mu_{\text{H}} + q\mu_e \quad (3.4)$$

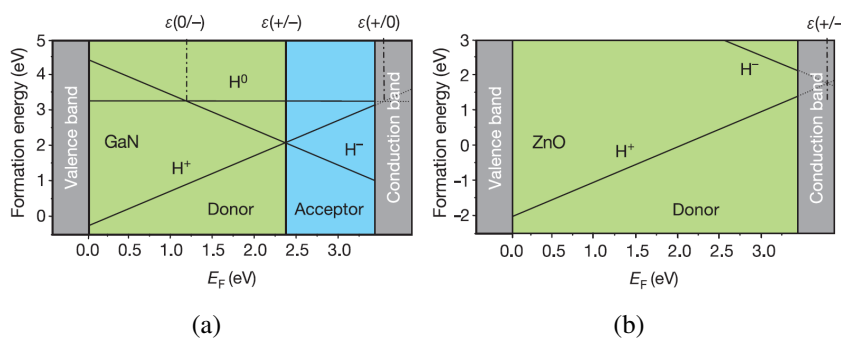
der $E^{\text{tot}}(\dots)$ er totalenergien til de ulike systemene, og μ_e er det kjemiske potensialet til elektronene (ferminivået). I en halvleder kan det intuitivt forventes at hydrogen i form av protoner opptar posisjoner i nærheten av de elektronegative anionene, mens hydridioner kan forventes å oppta posisjoner i nærheten av kationene. For å bestemme den mest gunstige ladningstilstanden til hydrogen i et materiale, er det derfor nødvendig å studere hydrogen i forskjellige ladningstilstander i ulike posisjoner i strukturen.

I denne sammenheng bør notasjonen for de ulike hydrogendefektene diskuteres. I defektkjemiske studier betegnes protoner ofte som hydroksiddefekter på oksygenplass, $\text{OH}_{\text{O}}^\bullet$, ettersom protonet opptar en posisjon i elektronskyen til oksygenionet. I de fleste teoretiske studier av hydrogen i faste stoffer, benyttes derimot den tilsynelatende ekvivalente notasjonen H_i^q for hydrogendefekter i ladningstilstand q . Dette kan være forvirrende, ettersom hydrogendefekter kan oppta ulike posisjoner i strukturen, avhengig av ladningstilstanden. Følgelig bør hydrogendefekter med ladning q nær et oksygenion betegnes OH_{O}^q , mens hydrogendefekter med ladning q på en interstitiell posisjon nær et kation bør betegnes H_i^q . Denne notasjonen vil bli fulgt ved presentasjon av beregningsresultatene senere i oppgaven.

I arbeidet nevnes det videre at hydrogen er amfotært av natur og derfor vil motvirke den dominerende ledningsevnen i en halvleder. Følgelig vil hydrogen oppføre seg som en donor i p-type halvledere og som en akseptor i n-type halvledere. Dette er illustrert i figur 3.6a for GaN, hvor den beregnede dannelsesenergien for hydrogendefekter som funksjon av ferminivået i ellers defektfri GaN i likevekt med $\text{H}_2(\text{g})$ er vist. De tre nivåene $\epsilon(0/-)$, $\epsilon(+/0)$ og $\epsilon(+/-)$ angir henholdsvis akseptor- og donornivået, samt overgangsnivået mellom positive og negative specier. Figuren viser videre at H^0 alltid har høyere dannelsesenergi enn H^+ og H^- , og donornivået ligger høyere enn akseptornivået. Følgelig vil H^0 aldri være termodynamisk stabilt i GaN og hydrogenets elektroniske egenskaper er dominert av overgangen mellom H^+ og H^- ved $\epsilon(+/-)$ -nivået. Dette betyr ikke at H^0 aldri kan observeres i materialet, men ved høye temperaturer eller etter lang tid, vil hydrogen hovedsaklig opptre i form av H^+ eller H^- . Når ferminivået ligger under $\epsilon(+/-)$ er den positive ladningstilstanden stabil, mens den negative ladningstilstanden er stabil når ferminivået ligger over $\epsilon(+/-)$. Dersom nøytralt hydrogen gradvis løses i intrinsisk GaN (ferminivå nær midten av båndgapet), oksideres hydrogenet i første omgang og elektroner doneres til ledningsbåndet. Dette resulterer igjen i at ferminivået flyttes nærmere kanten av ledningsbåndet. Når ferminivået passerer

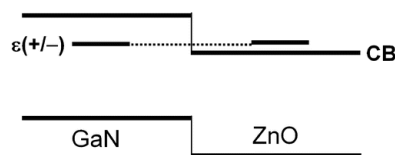
$\epsilon(+/-)$, vil hydrogenet derimot oppføre seg som en akseptor og elektronkonsentrasjonen reduseres, hvilket igjen resulterer i at ferminivået flyttes tilbake mot valensbåndet. Med andre ord vil hydrogen selvkompeneseres i intrinsisk GaN og ferminivået 'låses' ved $\epsilon(+/-)$. Hydrogen kan altså alene ikke fungere som donor og endre elektronkonsentrasjonen i ledningsbåndet i GaN. Kun dersom $\epsilon(+/-)$ -nivået ligger svært nær, eller over ledningsbåndet, vil introduksjon av hydrogen ha en effekt på elektronkonsentrasjonen i ledningsbåndet.

I ZnO viste hydrogen en markant forskjellig oppførsel sammenliknet ved GaN [9]. Av figur 3.6b kan det sees at $\epsilon(+/-)$ -nivået havner over kanten av ledningsbåndet i ZnO. Altså vil hydrogen alltid oppføre seg som en grunn donor og opptre i form av protoner i ZnO. Det faktum at hydrogen oppfører seg signifikant forskjellig i to halvledere med relativt like båndgap, ble forklart med at båndgapskantene ender opp på forskjellige posisjoner på en absolutt energiskala. Som figur 3.7 viser, ligger valens- og ledningsbåndskantene 1.3 eV lavere i ZnO enn i GaN, mens $\epsilon(+/-)$ ender opp på omtrent samme nivå på den absolutte energiskalaen. Basert på båndgapsberegninger, ble dette vist å være tilfelle for et stort antall halvledere [64].



Figur 3.6: Dannelsesenergi for hydrogendefekter i ulike ladningstilstander som funksjon av ferminivået i ellers defektfri GaN(a) og ZnO (b). Hentet fra ref. [64].

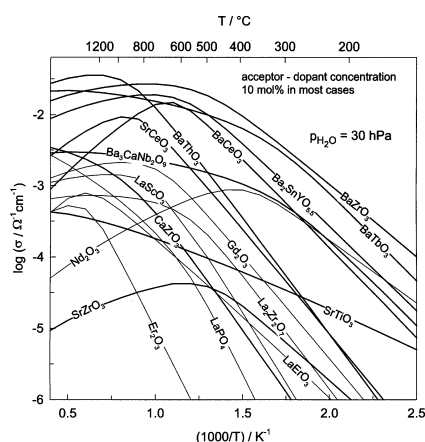
Arbeidene presentert ovenfor tar for seg hydrogens oppførsel i intrinsiske halvledere, altså når hydrogen betraktes som den dominerende dopanten i systemet. I defektkjemiske sammenhenger, blir situasjonen derimot en annen. I slike studier betraktes hovedsakelig effektivt akseptordopede materialer, hvorpå materialets elektroniske egenskaper bestemmes av type og mengde dopant. Følgelig blir hydrogen å regne som en urenheter, hvis natur bestemmes av materialets elektroniske egenskaper.



Figur 3.7: $\epsilon(+/-)$ -nivå i GaN og ZnO der forskyvningen av valens- og ledningsbåndet i de to materialene er blitt tatt hensyn til. Hentet fra [10].

3.3 Hydratisering av perovskitter

Som nevnt i oppgavens innledning, domineres mange materialers egenskaper av hydrogen i form av protoner. Eksempelvis er det blitt vist at mange oksiders ledningsevne domineres av transport av protoner opp til relativt høye temperaturer. Figur 3.8 viser beregnede protonledningsevner for et utvalg oksider basert på termodynamiske data for absorpsjon og transport av protoner [1]. Av figuren fremgår det at de høyeste protonledningsevnene observeres for perovskitt-type oksider.



Figur 3.8: Protonledningsevne for en rekke oksider beregnet fra termodynamiske data for opptak og transport av protoner. Hentet fra Kreuer [1].

For perovskitter med relativt store båndgap, er dissosiativ absorpsjon av vann (hydratisering) på overflaten av materialet den viktigste reaksjonen for inkorporering av protoner i strukturen:

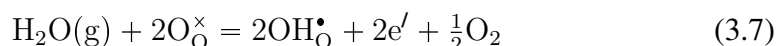


Likevektskonstanten for reaksjonen er som kjent gitt ved:

$$K_{\text{hydr}} = \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{hydr}}^0}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_{\text{hydr}}^0}{RT}\right) = \frac{[\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}]^2}{[\text{O}_{\text{O}}^{\times}][\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.6)$$

Hydratiseringslikevekten og dens termodynamiske parametere er viktige, ettersom disse bestemmer om et materiale hovedsaklig er dominert av oksygenvakanser eller protoner. Entalpien for denne reaksjonen er negativ for de fleste materialer, hvilket resulterer i at materialene er dominert av protoner ved lavere temperaturer, og oksygenvakanser ved høyere temperaturer. Overgangen mellom de ulike defektsituasjonene bestemmes av $[\text{Acc}']$, $p_{\text{H}_2\text{O}}$, ΔS_{hydr} og ΔH_{hydr} , men ΔH_{hydr} dominerer som oftest [65]. Entropien for reaksjonen ser ut til å ende opp på rundt -120 ± 40 J/molK for de fleste materialer, hvilket kan forventes empirisk fra tap av ett mol gass. Entalpien varierer derimot mye for ulike materialer [2], og det har det siste tiåret blitt gjort en rekke forsøk på å korrelere de termodynamiske parametere for hydratisering til ulike materialegenskaper. Dette problemet ble presentert i oppgavens innledning, og ulike synspunkter og trender for hydratisering vil bli beskrevet nærmere i følgende seksjon.

Dissosiativ absorpsjon av vann kan sees på som en todelt prosess; i første omgang splittes et vannmolekyl på overflaten av materialet. En oksygenvakans fylles så av et oksygenion og to oksygenioner i gitteret protoneres. Følgelig kan hydratiseringslikevekten sees på som sammensatt likevektene for dannelselse av protoner og oksygenvakanser:

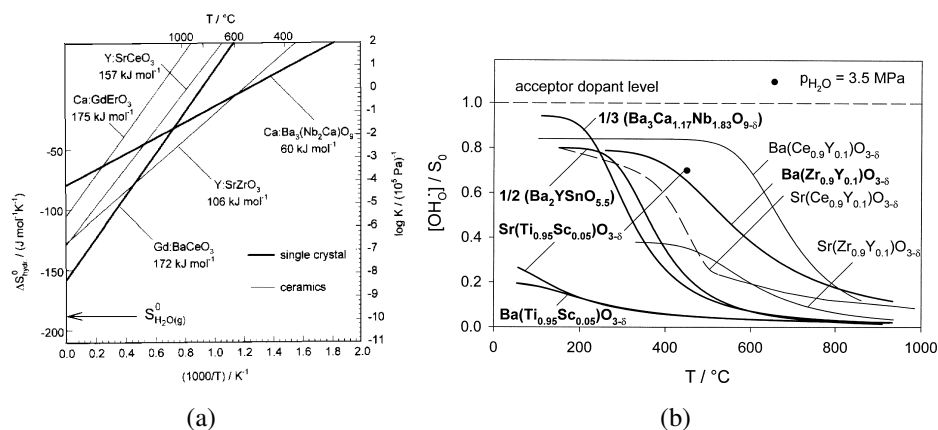


De ladede, protoniske defektene kan så diffundere fra materialets overflate til bulk, fulgt av diffusjon av oksygenvakanser fra bulk til overflaten. Dette impliserer at oksider hvor protonledningsevne er gjeldene også viser en viss transport av oksygenioner i tørre atmosfærer [1]. Eksempelvis startet den systematiske utforskningen av protonledningsevne i perovskittebaserte oksider, med rapporter om markant protonledningsevne i LaYO_3 og SrZrO_3 , som allerede var kjent for moderate oksygenionledningsevner, av Takahasi og Iwahara [66].

Ettersom hydratiseringsreaksjonen (likning 3.5) kan sees på som sammensatt av dannelselse av protoner (likning 3.7) og oksygenvakanser (likning 3.8), kan hydratiseringsentalpien, ΔH_{hydr} , også sees på som sammensatt av dannelsesentalpien for de to defektene, $\Delta H_{\text{hydr}} = 2\Delta H_{\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}} - \Delta H_{\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}$ [65]. For oksider av de sjeldne jordartene, forklarte Norby og Larring [65] at $\Delta H_{\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}}$ var relativt liten og systemuavhengig, slik at $\Delta H_{\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}$ dominerte ΔH_{hydr} . For disse oksidene ble de mest negative

hydratiseringsentalpiene funnet for de mest stabile oksidene, altså for oksider med de mest negative dannelsesentalpiene. Videre ble det observert at dette kunne relateres til den molare oksygentettheten i oksidene; de tetteste oksygengitrene (sterke bindinger) ga de mest negative hydratiseringsentalpiene. Dette ble igjen tilegnet økende stabilitet av oksygenvakanser i ustabile oksider. For mer komplekse oksider er termodynamikken til gitteret, og følgelig dannelsen av oksygenvakanser, avhengig av de ulike ionenes kompatibilitet med strukturen. For perovskitter kan dette korreleres med enkle empiriske parametere, som Goldschmidts toleransefaktor [67]. Kreuer nevner videre at hydratiseringsentalpien for perovskitter synes å domineres av dannelsesentalpien for protoniske defekter. Dette kan muligens skyldes lave dannelsesenergier for oksygenvakanser i perovskitter, noe som igjen kan forklares med lave bindingsstyrker og store relaxeringseffekter [1].

I en oversiktsartikkel fra 1997 [67] sammenlikner Kreuer hydratiseringsdata for et begrenset utvalgt ABO₃-perovskitter (se figur 3.9a). Basert på disse data observeres mer negative hydratiseringsentalpier i retning Sr → Ba og Nb → Zr → Ce,Er for okkupasjon av henholdsvis A- og B-plass. Dette forklares med at de mest basiske perovskittene danner de sterkeste OH-bindingene, hvilket igjen resulterer i de laveste hydratiseringsentalpiene.



Figur 3.9: K_{hydr} (a) og hydratiseringsisobarer (b) for en rekke perovskitter, hentet fra henholdsvis ref. [67] og [3]

Kreuer publiserte i 1999 [3] en systematisk studie av hydratisering av akseptordoperte ABO₃-perovskitter (A=Ba,Sr; B=Ce, Zr og Ti). Dette ble satt i sammenheng med tidligere studier, hvilket viste en generell trend i mer negative hydratiseringsentalpier i retning titanater → niobater → zirkonater → stannater → cerater. Igjen

viser dette at basisiteten til oksidet er en viktig parameter med tanke på protoniske defekters stabilitet i perovskitter. Denne indikasjonen støttes også av at det i systemene $\text{Ba}(\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x)\text{O}_{3-\delta}$ $\text{Ba}_2(\text{Sn}_{2-x}\text{Y}_x)\text{O}_{3-\delta}$ observeres mer negative hydratiseringsentalprier med økende Y-mengde (økende basisitet). Hydratiseringsentalpiene bør følgelig ekstrapoleres til null dopantkonsentrasjon for å få den reelle hydratiseringsentalpien for materialet. Termodynamikken for dannelsen av protoniske defekter er kun uavhengig av dopantkonsentrasjonen dersom akseptordopanten ikke endrer den kjemiske naturen til oksygenitteret. Som tidligere nevnt bestemmes dehydratiseringstemperaturen av flere faktorer enn ΔH_{hydr} . Dette er illustrert i figur 3.9b, der BaZrO_3 dehydreres ved relativt høye temperaturer, til tross for den relativt lite eksotermiske hydratiseringsentalpien. Dette kan forklares med den noe mindre negative hydratiseringsentropien for BaZrO_3 enn for de andre perovskittene. Dette resulterer i at protonene er entropistabiliserte i BaZrO_3 i forhold til for eksempel i BaCeO_3 .

Senere studerte Kreuer et al. [68] ABO_3 -perovskitter i systemet SrTiO_3 - SrZrO_3 - BaZrO_3 ved hjelp av eksperimentelle metoder, supplert med kvantemekaniske molekylodynamikksimuleringer. I studiet ble det vist at Y-doping av BaZrO_3 resulterte i relativt like hydratiseringsentalprier ved opptil 15% doping. For alle andre dopanter ble det observert enten mer negative hydratiseringsentalprier (10% Sc) eller mindre negative entalprier (10% In eller 10% Gd). BaZrO_3 dopet med henholdsvis Y og Sc ble studert nærmere ved hjelp av Mullikens populasjonsanalyse, hvor på elektrontettheten på ulike atomer kan studeres. Mens elektrontettheten på O-atomer i YO_6 -oktaederene var svært lik tettheten på O-atomer i ZrO_6 -oktaederene, viste oksygenatomer koordinert til Sc en signifikant høyere elektrontetthet. Dette indikerer blant annet at elektronegativiteten til de ulike kationene, og følgelig syre/base-egenskapene til oksygenatomene i gitteret, er viktig for dannelsen av protoniske defekter i perovskitter. I systemet SrTiO_3 - SrZrO_3 - BaZrO_3 - BaTiO_3 ble de mest stabile protoniske defektene funnet for rene zirkonater, og de minst stabile for rene titanater. Videre ble det observert en klar trend i minkende stabilitet fra $\text{Ba} \rightarrow \text{Sr}$.

Disse resultatene indikerer at hydratiseringsentalpien for perovskitter blir mer eksoterm med avtagende elektronegativitet for kationene som vekselvirker med oksygenitteret. Variasjonene er små for endring av A-kationet, men større for B-kationene. Dette bekreftes av trenden med mer negative hydratiseringsentalprier i retning titanater \rightarrow niobater \rightarrow zirkonater \rightarrow stannater \rightarrow cerater, altså med avtagende elektronegativitet for B-kationet [1]. Som beskrevet i oppgavens innledning, fant Norby et al. [2] nylig en bedre korrelasjon for hydratiseringsentalpien for perovskittbaserte oksider. Det ble her vist at hydratiseringsentalpien korrelerer med forskjellen i elektronegativitet mellom kationet på B- og A-plass i strukturen,

ΔX_{B-A} (se figur 1.2). Ved lineær regresjon fås følgende uttrykk for hydratiseringsentalpien:

$$\Delta H_{\text{hydr}}(\text{kJ mol}^{-1}) = 400\Delta X_{B-A} - 180 \quad (3.9)$$

Korrelasjonen er utarbeidet på grunnlag av eksperimentelle hydratiseringsentalpier for rundt 40 systemer, men inneholder fortsatt mye spredning. Dette kan delvis skyldes kvaliteten på de eksisterende data fra dekonvoluttering av likevektsmåling (TG, ledningsevne målinger o.l.). Det er også mulig at korrelasjonen kun er en grov tilnærming, grunnet det faktum at den er rent empirisk. Tabell 3.2 viser ulike eksperimentelle hydratiseringsentalpier for de tre jordalkalieperovskittene for sammenlikning med teoretiske verdier bestemt i denne oppgaven.

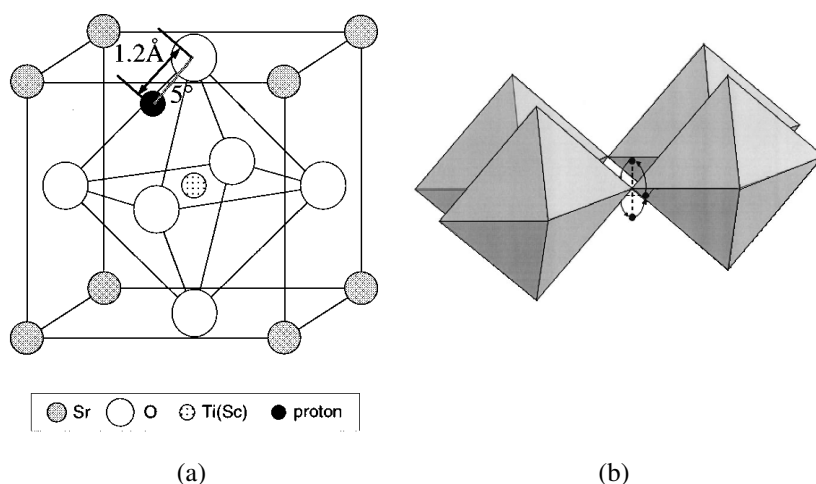
Tabell 3.2: Eksperimentelle hydratiseringsentalpier for gruppe II AZrO_3 -perovskitter ($A=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Ekstrapolert til udopet dersom annet ikke er oppgitt.

System	Dopant	$\Delta H_{\text{hydr}} / \text{kJ mol}^{-1}$	Referanse
CaZrO_3	1% In	-86.8	[69]
SrZrO_3	5% Yb	-106.0	[70]
	1 % In	-63.7	[69]
BaZrO_3	-	-80	[68]
	3% In	-88.8	[69]
	10% Y	-75.7	[3]

3.4 Hydrogen i AZrO_3 -perovskitter

Som tidligere nevnt, vil hydratisering av tre utvalgte AZrO_3 -perovskitter ($A=\text{Ca}, \text{Sr}$ og Ba) bli studert i denne oppgaven (i tillegg til PbZrO_3). Tilsvarende PbZrO_3 , krystalliserer SrZrO_3 [71] og CaZrO_3 [72] med ortorombiske perovskittstrukturer med romgruppene $Pbnm$ og $Pcmn$ ved temperaturer opp til henholdsvis 1023 K og 1773 K. Over 1023 K gjennomgår SrZrO_3 flere faseoverganger, og går tilslutt over til en perfekt, kubisk perovskittstruktur ved 1343 K [73]. CaZrO_3 går derimot direkte over til den kubiske perovskittstrukturen ved 1773 K [74], mens BaZrO_3 krystalliserer med en perfekt, kubisk perovskittstruktur ved alle temperaturer [75]. Disse perovskittene har alle vist seg å være protonledende ved høyere temperaturer [1], og har blitt studert eksperimentelt en rekke ganger. Det siste tiåret har det også blitt utført enkelte teoretiske studier av systemene.

I studier av hydrogens innvirkning på en struktur, er det ønskelig å bestemme protonets nøyaktige posisjon strukturen. For perovskitter er det blitt foreslått en rekke mulige protonposisjoner. Eksempelvis studerte Weber et al. [57] to mulige protonposisjoner i $SrTiO_3$, én på O-O-linjen langs kanten av TiO_6 -oktaederet, og én mellom O og Ti innad i TiO_6 -oktaederet, hvorpå posisjonen langs kanten av oktaederet ble foreslått som den mest sannsynlige. Sata et al. [76] studerte senere protoner Sc-dopet $SrTiO_3$ ved hjelp av nøytrondiffraksjon. Det ble her konkludert med at protonet befant seg innad i $Ti(Sc)O_6$ -oktaederet, nær O-O-linjen langs kanten av oktaederet (se figur 3.10a), tilsvarende posisjonen foreslått av Weber et al. [57]. Hempelmann et al. [77] foreslo derimot en annen modell for mulige protonposisjoner i Sc-dopet $SrZrO_3$. Basert på muon-spinnrelaksasjoner, ble det her foreslått at protonet befant seg i planet normalt på Zr-O-Zr-linjen mellom to nærliggende ZrO_6 -oktaedere (se figur 3.10b). Tilsvarende posisjoner ble også funnet ved kvantemekaniske molekylodynamikksimuleringer av $BaTiO_3$ og $BaZrO_3$ av Münch et al. [78].



Figur 3.10: Mulige protonposisjoner i a) Sc-dopet $SrTiO_3$ foreslått av Sata et al. [76] basert på nøytrondiffraksjonsdata og b) Sc-dopet $SrZrO_3$ foreslått av Hempelmann et al. [77] fra muon-spinn relakseringsstudier.

Shi et al. [79] publiserte i 2005 en samlet DFT-studie av protoner i In-dopede versjoner av de tre $AZrO_3$ -perovskittene Ba-, Sr-, og $CaZrO_3$. Her ble protoners innvirkning på den lokale geometrien, termodynamiske parametere

for inkorporering av protoner, samt aktiveringsenergier for protontransport studert. De beregningstekniske detaljene oppgitt i arbeidet, gjør beregningene sammenlignbare med beregningene utført i denne oppgaven, men nøyaktigheten av i de oppnådde energiene kan diskuteres. For alle systemene ble de mest stabile protonposisjonene funnet utenfor ZrO_6 -oktaederet, tilsvarende modellen foreslått av Hempelmann et al. [77]. For CaZrO_3 og SrZrO_3 ble det funnet unike posisjoner, mens det i BaZrO_3 ble vist at protonet kunne eksistere i et større område mellom de to oktaedrene. De oppgitte dannelsesenergiene for $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ ut fra reaksjonen:



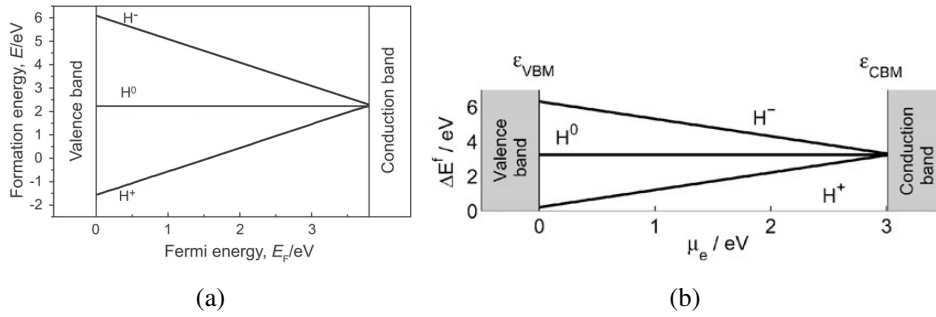
i de antatte grunntilstandskonfigurasjonene er gjengitt i tabell 3.3. Det observeres videre at dannelsesenergiene øker i retning $\text{CaZrO}_3 < \text{SrZrO}_3 < \text{BaZrO}_3$, hvilket viser at størrelsen på A-kationet har en viss innvirkning på stabiliteten av protonet. I en senere studie viste Shi og Morinaga [80] at dannelsesenergien for nøytrale og negative hydroksiddefekter, $\text{OH}_\text{O}^\times$ og OH_O' , alltid er høyere enn for $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ i udopet, ortorombisk SrZrO_3 (se figur 3.11a). Følgelig ligger $\epsilon(+/-)$ -nivået på/nær kanten av ledningsbåndet, og hydrogen vil oppføre seg som en grunn donor i udopet SrZrO_3 . Dette er i samsvar med tidligere beregninger på den kubiske formen av SrZrO_3 av Yoshino et al. [81]. Det synes som det i disse arbeidene ikke er tatt hensyn til at negative hydrogendefekter kan forventes å stabiliseres i posisjoner nær kationene [10]. Som vil bli vist senere i oppgaven, er i tillegg defektdannelsesenergier beregnet ved inkludering av isolerte punktdefekter i høytemperaturstrukturer, høyst diskutabelt (se seksjon 5.3.3).

Tabell 3.3: Dannelsesenergier for $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ i de tre AZrO_3 -perovskittene CaZrO_3 , SrZrO_3 og BaZrO_3 i likevekt med $\text{H}_2(\text{g})$. Verdiene er hentet fra Shi et al. [79] og er beregnet med 80 atomers superceller og $\mu_e = \mu_{\text{VBM}}$.

System	$\Delta E_{\text{OH}_\text{O}^\bullet}^f / \text{eV}$	$d_{\text{O-H}} / \text{\AA}$
CaZrO_3	-1.60	1.003
SrZrO_3	-1.53	0.988
BaZrO_3	-1.14	0.976-0.990

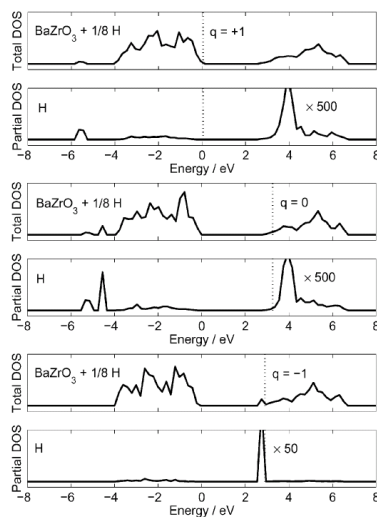
Hydrogen i BaZrO_3 har også blitt studert av Björketun et al. [11] ved hjelp av DFT-baserte defektberegninger. Også her er det lagt stor vekt på hydrogenets posisjon i strukturen. Ved å plassere hydrogendefekter i forskjellige ladningstilstander på forskjellige posisjoner i strukturen, ble det vist at det nøytrale og positive speciet opptok posisjoner tilsvarende posisjonene foreslått av Hempelmann et al.

[77]. For det negative speciet ble det derimot funnet en mer stabil interstitiell posisjon midt på linjen mellom to Ba-atomer. Ved å studere den partielle tilstandstettheten for hydrogen i de ulike ladningstilstandene (se figur 3.12), ble det observert at de hydrogeninduserte tilstandene for OH_O^\bullet og OH_O^\times fremkom over bunnen av ledningsbåndet. Altså okkuperer ikke det ekstra elektronet i OH_O^\times noen av de hydrogeninduserte tilstandene. For det negative speciet, ble det derimot observert hydrogeninduserte tilstander dypt i båndgapet, slik at speciet faktisk eksisterer som et interstitielt hydridion, H_i^- .



Figur 3.11: Dannelsesenergi for hydrogendefekter i ulike ladningstilstander som funksjon av ferminivået i $SrZrO_3$ (a) $BaZrO_3$ (b). Hentet fra henholdsvis Shi og Morinaga [80] og Björketun et al. [11].

Tabell 3.4 gjengir dannelsesenergier for de ulike hydrogendefektene med $\mu_e = \mu_{VBM}$ rapportert i arbeidet. Av tabellen fremgår det at de oppgitte dannelsesenergiene for OH_O^\bullet er sammenliknbare med verdiene oppgitt av Shi et al. [79]. Figur 3.11b viser dannelsesenergien for de ulike hydrogendefektene plottet som funksjon av ferminivået innenfor det beregnede båndgapet. Av figuren kan det sees at $\epsilon(+/-)$ -nivået ligger ved kanten av ledningsbåndet. Ut fra dette konkluderes det med at hydrogen vil oppføre seg som en grunn donor i $BaZrO_3$, og at OH_O^\bullet følgelig vil være den mest stabile hydrogendefekten for alle ferminivåposisjoner i $BaZrO_3$. Denne oppførselen for hydrogen er tilsvarende oppførselen vist i ZnO av Van de Walle [9] og i $SrZrO_3$ av Shi og Morinaga [80]. Ved å kombinere de oppnådde dannelsesenergiene for hydroksiddefekter i $BaZrO_3$, med en tidligere studie av dannelsesenergi for oksygenvakanser med identiske beregningsbetingelser (Sundell et al. [82], $E_{VO}^f = 1.21$ eV), beregnet Björketun et al. hydratiseringsentalpien for udopet $BaZrO_3$ til $\Delta H_{hydr} = -0.79$ eV, hvilket er i god overensstemmelse med de eksperimentelle verdier oppgitt i tabell 3.2.



Figur 3.12: Total og partiell elektronisk tilstandstetthet for BaZrO_3 med hydrogende-fekter i ulike ladningstilstander. Hentet fra Björketun et al. [11]

Tabell 3.4: Dannelsesenergier for $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ i likevekt med H_2 i $2 \times 2 \times 2$ ($c=1/8$) og $3 \times 3 \times 3$ ($c=1/27$)-superceller i BaZrO_3 , med $\mu_\text{e} = \mu_\text{VBM}$, fra Björketun et al.[11]

Defekt	$E_{\text{defekt}}^{\text{f}} / \text{eV}$	
	$c=1/8$	$c=1/27$
$\text{OH}_\text{O}^\bullet$	-1.19	-1.03
$\text{OH}_\text{O}^\times$	2.18	2.00
H_i'	5.12	5.07

Kapittel 4

Eksperimentelt

4.1 Prøvepreparering

PbZrO_3 og $\text{Pb}_{0.9}\text{ZrO}_{3-\delta}$ ble preparert av Istaq Ahmed ved Chalmers, Sverige. Prøvene ble syntetisert ved faststoffmetoden, og ble sintret ved 800°C i Pb-holdig atmosfære i en forseglet aluminabeholder. Ettersom den ustøkiometriske prøven var av dårlig kvalitet, ble egne prøver av Y-dopet PbZrO_3 syntetisert i løpet av våren 2007. Til dette ble to forskjellige syntesemetoder utprøvd; *faststoffmetoden* (seksjon 4.1.1) og den sol-gel baserte *sitratmetoden* (seksjon 4.1.2).

Resultatet etter hvert trinn i de ulike syntesemetodene ble karakterisert ved hjelp av røntgendiffraksjon (XRD) og/eller elektronmikroskopi (SEM). Røntgenundersøkelser foretatt i denne oppgaven ble gjort ved hjelp av et *Siemens D-5000 X-Ray Diffractometer*, som benytter monokromatisk $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -stråling. Alle analyser ble gjort uten bruk av Ni-filter. Der pulverprøver var tilgjengelige, ble pulveret knust, løst i isopropanol og fordelt fint utover en prøveholder. Der det var ønskelig å beholde prøvene i tablettform, ble det øverste laget av prøvene polert vekk før analysen. Rådata fra diffraktometeret ble analysert i indekseringsprogrammet *EVA*. SEM-analyser ble utført med et elektronmikroskop av typen *FEG-SEM, Quanta 200F, FEI Company, U.S.* Instrumentet benytter et wolframfilament som emisjonskilde (feltemisjon), som gir en nær monokromatisk elektronstråle. Instrumentet er utstyrt med fire detektorer; to sekundærelektrondetektorer, *Everhart Thornley Detector (ETD)* og *Large Field Detector (LFD)*, en tilbakespredtelektrondetektor, *Solid State Detector (SSD)*, samt en røntgendetektor fra *EDAX, Energy Dispersive Detector (EDS)*.

4.1.1 Faststoffmetode

5.5 mol% Y-dopet PbZrO_3 ble først forsøkt syntetisert ved hjelp av faststoffmetoden. Dette er en mye brukt metode i uorganisk kjemi, ettersom den er relativt enkel og gir gode resultater. Reaksjonen mellom reaktantene er diffusjonsbasert, og skjer ved høye temperaturer, hvilket stiller krav til god blanding av reaktantene.

Utgangsstoffer for syntesen:

- Yttriumstabilisert zirkonia, TZ-3Y ($\text{ZrO}_2 + 3\text{mol\% Y}_2\text{O}_3$), TOSOH, Japan.
- Bly(II)oksid, PbO, min 99%, Merck, U.S

Isopropanol ble benyttet som løsemiddel gjennom hele syntesen og ble dampet av ved 150°C i varmeskap. Utgangsstoffene ble først møllet hver for seg ved 60 rpm i 30 min i agatmorter. Utgangsstoffene ble så veid ut i støkiometrisk forhold og møllet sammen ved 60 rpm i 30 min. For å kompensere for avdampning av PbO under sintring, ble det tilsatt 1 mol% ekstra PbO.

Etter mølling ble pulveret presset til 13 mm tabletter under 1.5 tonn uniaksialt trykk. Tablettene ble så kalsinert i 2×3 timer ved 700°C og 1×4 timer ved 800°C med en varme- og kjølerate på 300°C/t . Mellom hver kalsinering ble tablettene knust i håndmorter og møllet i 30 min ved 50 rpm. XRD-analyse av pulveret etter hvert trinn, viste overskudd av PbO etter kalsinering ved 800°C .

Etter kalsinering ble pulveret presset til tabletter med diameter 13 mm under 2 tonn uniaksialt trykk. Disse ble forsøkt sintret ved ulike temperaturer mellom 800 og 1050°C . Under sintring ble prøvene pakket i sitt eget pulver, men ikke forseglet. Prøver sintret under 1000°C oppnådde relative tettheter på maksimalt 72%. Dette ble bekreftet ved SEM-analyse. Prøver sintret ved 1000 og 1050°C sprakk som følge av dannelse av en smeltefase av PbO innad i prøven under sintring.

4.1.2 Sitratmetode

Ettersom faststoffmetoden ikke ga noen vellykkede prøver, ble 4 mol% Y-dopet PbZrO_3 i stedet forsøkt syntetisert ved hjelp av sitratmetoden. Sitratmetoden gir ofte bedre homogenitet enn den tradisjonelle faststoffmetoden, ettersom reaktantene blandes på atomært nivå, og er vist å gi gode resultater for PbZrO_3 [83].

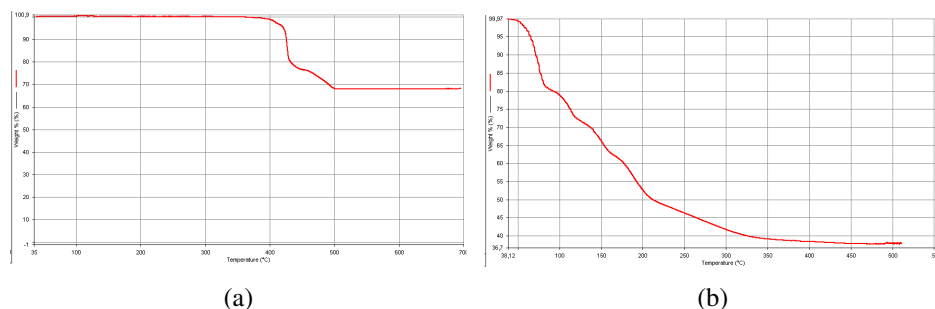
Sitratmetoden er en avart av sol-gel metoden, der kompleksdannelse mellom en flerprotisk karboksylsyre og de forskjellige kationene utnyttes. Et eksempel på

en slik karboksylsyre, er sitronsyre. Under syntesen danner de ulike kationene komplekser med sitronsyren, slik at kationene blandes på atomært nivå.

I syntesen ble det benyttet følgende utgangsstoffer:

- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Noury Baker N.V, Baker Analyzed Reagent
- $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, Technical Grade
- Y_2O_3 , Megon AS, High Purity Yttrium Oxide
- Sitronsyre monohydrat ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Fluka, p.a., fine cryst. >99.5%

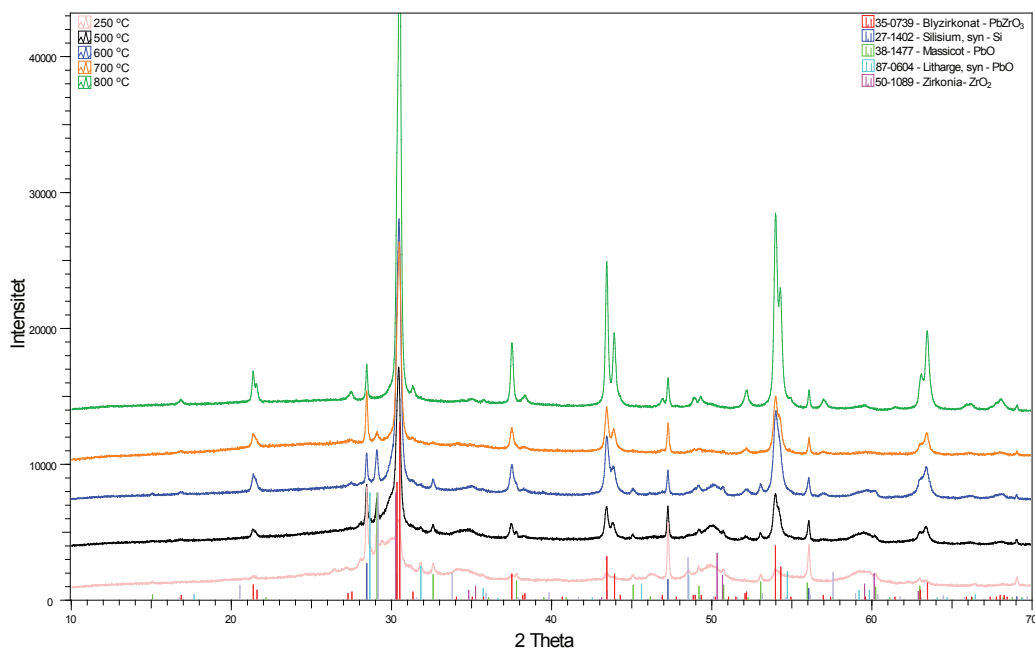
Ettersom enkelte av reaktantene inneholdt en ukjent mengde krystallvann, ble en termogravimetrisk analyse foretatt i forkant (figur 4.1). For $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ svarer massetapet til dekomponering til PbO . For $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ var massetapet langt større (38.12% gjenstod). Dette svarer til dekomponering fra $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, til ZrO_2 .



Figur 4.1: Termogravimetrisk analyse av utgangsstoffene $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (a) og $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (b) i syntesen av Y-dopet PbZrO_3 .

Yttriumoksid er ikke vannløselig, men er løselig i smeltet sitronsyre. Disse ble derfor på forhånd blandet sammen, og smeltet i et begerglass på varmeplate under omrøring. Ettersom oppløsning av yttriumoksid så ut til å avhenge av varmeraten, ble begerglasset plassert på en varmeplate som på forhånd hadde nådd 250°C . Ved gradvis oppvarming av en liknende blanding, forble yttriumoksid uløst, uavhengig av omrøringstid. Det ble her tilsatt en mindre mengde vann for å hindre lokal dekomponering av sitronsyren under oppvarmingen. Da alt var smeltet, ble temperaturen senket til 180°C . Ettersom begge nitratene er vannløselige, ble disse løst i en vannløsning av sitronsyre og varmet opp under omrøring. Etter 30 min ved 70°C var alt oppløst. Smelten og vannløsningen ble så satt til hverandre under

kontinuerlig omrøring på varmeplate. Denne blandingen ble så kokt ned til en gul, viskøs væske, som igjen ble satt i varmeskap ved 150 °C over natten for fullstendig gelering. For å hindre mulig Pb-kontaminering av varmeskap og ovner, ble resten av syntesen utført i en kassert *ProboStat*-målecelle (se seksjon 4.2.1). Resultatet av geleringen var en gul krisp. Denne ble igjen knust ned i en håndmorter av agat, og varmebehandlet i 4 timer ved 250 °C for å brenne av det organiske materialet. Dette resulterte i et grått pulver, som ved flammetest ble gult. Pulveret ble derfor varmebehandlet ved 500 °C i 3 timer under oksygenstrøm. Dette resulterte i et gult, svært finkornet pulver. Pulveret ble så presset til tabletter, og kalsinert ved 600, 700 °C og 800 °C i 4 timer. Mellom hvert kalsineringsstrinn ble tablettene knust ned i en håndmorter. Pulveret ble blandet med isopropanol og kulemøllet i 30 min ved 50 rpm. Etter mølling ble isopropanolen dampet av i varmeskap ved 150 °C. XRD-undersøkelse av pulveret etter hvert trinn viste at kalsinering ved 800 °C ga faserent pulver. Sammensetningen av pulveret etter hvert reaksjonstrinn kan studeres i figur 4.2.



Figur 4.2: Røntgendiffraktogram for de ulike trinnene i syntesen av Y-dopet PbZrO_3 .

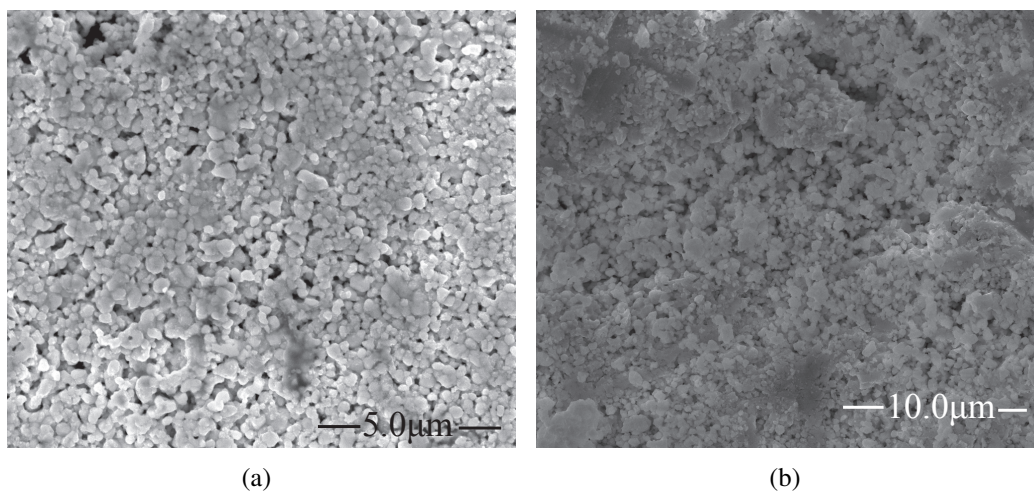
4.1.3 Sintring og karakterisering

Det syntetiserte pulveret ble presset til tabletter med 13 mm diameter og tykkelse rundt 1.5 mm under 2 tonn uniaksialt trykk. Tettheten til grønnkroppene ble

målt til 58-60% av teoretisk tetthet. For å minimere Pb-avdampning fra selve prøven under sintring, ble tablettene pakket i sitt eget pulver og forseglet i i Pt-folie. For å finne ideell sintringstemperatur, ble en rekke sintringstemperaturer forsøkt. Basert på syntese av PbZrO_3 av Istaq Ahmed ved Chalmers, Sverige, ble sintringstemperaturer (ST) på 800, 850 og 900 °C forsøkt i første omgang. Følgende temperaturprogram ble benyttet:

$$\text{RT} \xrightarrow{300^\circ\text{C/t}} \text{ST} \xrightarrow{6\text{t}} \text{ST} \xrightarrow{-300^\circ\text{C/t}} \text{RT}$$

Ingen av prøvene viste tilfredsstillende sintringsevne, og prøvene oppnådde kun rundt 70% av teoretisk tetthet ved disse temperaturene. SEM analyse av prøvene bekreftet at prøvene var relativt porøse, med svært liten kornstørrelse (se figur 4.3).

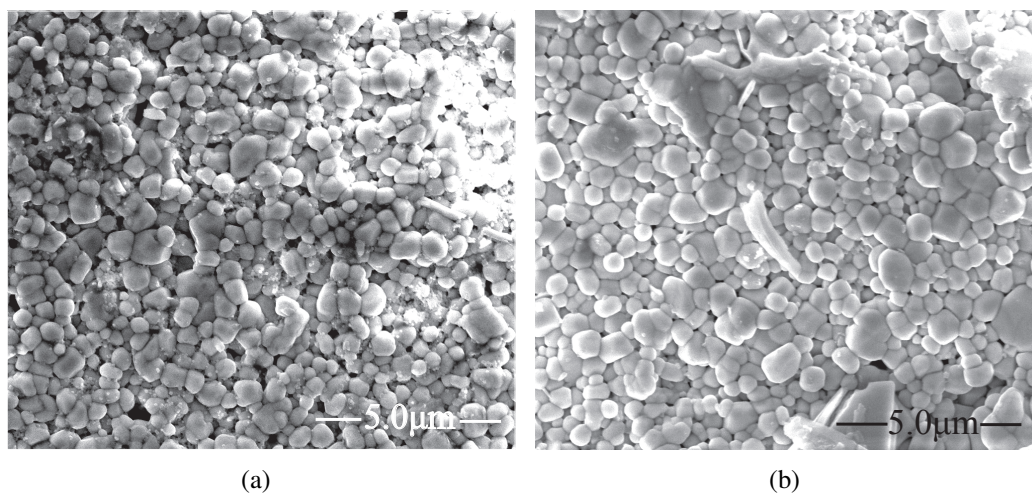


Figur 4.3: SEM-analyse av Y-dopet PbZrO_3 sintret ved 800 (a) og 850 °C (b). Bildet i (a) er sammensatt av informasjon fra ETD- og SSD-detektoren, mens bildet i (b) kun er fra ETD-detektoren.

For å oppnå høyere tetthet, ble det i stedet forsøkt 'fast-firing' sintring ved noe høyere. Til dette ble det benyttet en høytemperaturovn med mulighet for hurtig oppvarming. Varmeraten på temperaturkontrolleren ble satt til 100 °C/min, men ovnen klarte i realiteten kun rundt 60 °C/min. Også her ble tablettene pakket i sitt eget pulver og forseglet i Pt-folie. Prøvene ble sintret ved henholdsvis 1050 og 1100 °C i 1.5 timer. Etter endt sintring ble prøvene nedkjølt sakte til 900 °C for å unngå oppsprekking. Følgende temperaturprogram ble benyttet:

$$\text{RT} \xrightarrow{300^\circ\text{C/t}} 500^\circ\text{C} \xrightarrow{3600^\circ\text{C/t}} \text{ST} \xrightarrow{1.5\text{t}} \text{ST} \xrightarrow{-150^\circ\text{C/t}} 900^\circ\text{C} \xrightarrow{-300^\circ\text{C/t}} \text{RT}$$

SEM-analyse av prøvene etter sintring viste en helt annen morfologi (se figur 4.4) enn tidligere. Som kan sees av bildene, resulterte sintringen i en relativt homogen partikkelstørrelse, hvor gjennomsnittet ligger rundt $1\mu\text{m}$. Overflaten av prøvene var dekket av et lag PbO , som ble slipt vekk før prøvene ble analysert ved hjelp av XRD. EDS-analyse av enkelte områder av prøven viste tilnærmet like mengder Pb og Zr, og en Y-mengde på 0-3%. Dette er innenfor usikkerheten til instrumentet, og kan følgelig kun benyttes som en indikasjon på at ønsket sammensetning ble oppnådd. Etter sliping hadde prøvene en relativ tetthet på henholdsvis 90 og 92%. XRD-analysen av de slipte prøvene viste fortsatt spor av PbO , men ikke ZrO_2 eller Y_2O_3 . Resultatet av sintringen ble følgelig funnet tilfredsstillende.



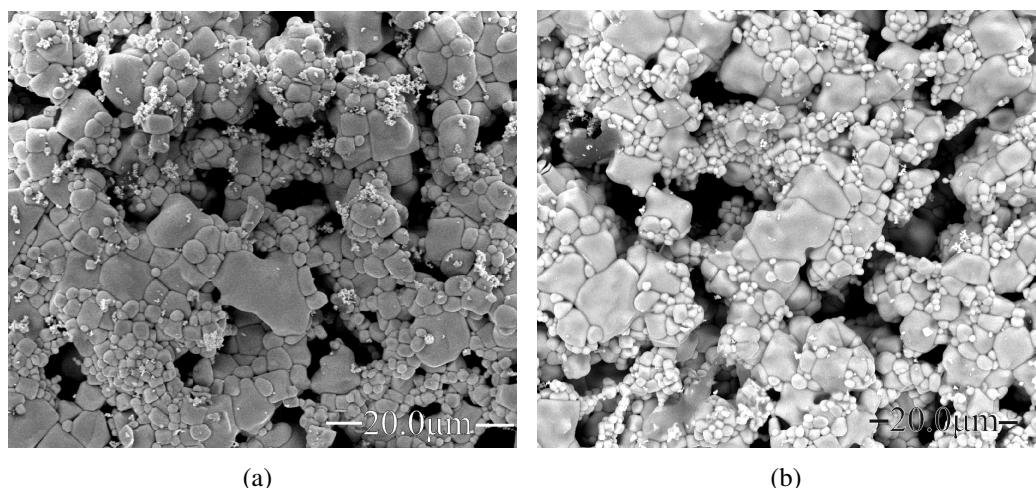
Figur 4.4: SEM-analyse av Y-dopet PbZrO_3 sintret ved 1050 (a) og 1100°C (b). Begge bildene er tatt med ETD-detektoren.

Sintringstemperatur	Tetthet grønnkropp	Tetthet sintret prøve
1050°C	58%	90%
1100°C	58%	92%

Tabell 4.1: Relativ tetthet av grønnkropper og sintrede prøver av Y-dopet PbZrO_3 .

Den udopede prøven ble også karakterisert ved hjelp av SEM i forkant av den elektriske karakteriseringen (se figur 4.5). Som kan sees av bildene, viser prøven en inhomogen partikkelfordeling med kornstørrelser mellom 1 og $10\mu\text{m}$, i motsetning til den Y-dopede prøven. Ettersom det forventes at prøven kan være

understøkiometrisk grunnet avdampning av PbO under sintring, ble det gjort EDS-analyse av enkelte områder for å estimere prøvens sammensetning. Alle punktanalysene viste en understøkiometri av Pb på 0-3%. Igjen ansees dette å være innenfor usikkerheten i målingene, og dette kan følgelig kun benyttes som en indikasjon på at understøkiometrien i prøven er liten.



Figur 4.5: SEM-analyse av udopet PbZrO_3 sintret ved 800°C i 8 timer. Begge bildene er sammensatt av informasjon fra ETD- og SSD-detektoren.

4.1.4 Elektroder

Det ble i denne oppgaven benyttet platinaelektroder på begge prøvene. Sirkulære elektroder med en diameter på 10 mm ble malt på de sintrede prøvene. Til dette ble det benyttet platinamaling med flukserende middel (Metalor Technologies Ltd, 6082 Pt Paste, with flux). Det ble lagt tre lag med maling på hver side. Mellom hvert strøk ble prøvene tørket i varmeskap ved 150°C i 1 time. Det hele ble avbrent ved 800°C i 1 time i en *Probostat*-målecelle (seksjon 4.2.1).

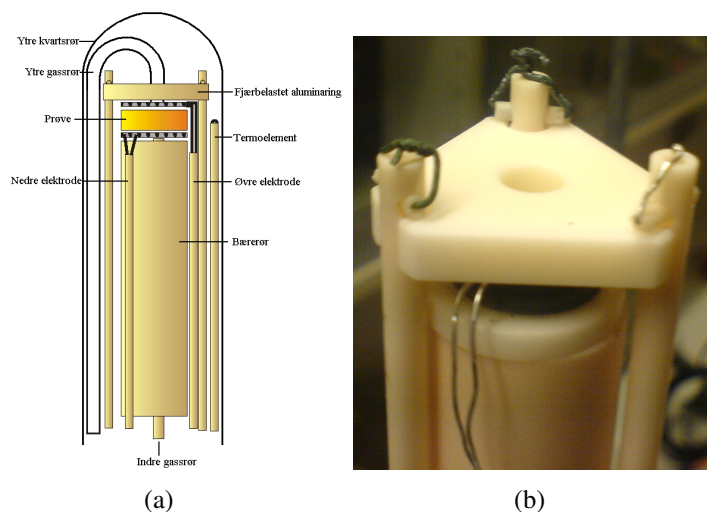
4.2 Apparatur

4.2.1 Målecelle

For ledningsevne målinger ble prøvene montert i en målecelle (Probostat, NorECs, Norge) (se figur 4.6a). Målecellen er utformet slik at den kan plasseres i en vertikalt stående rørovn. I kombinasjon med en gassblander og en temperaturkontrol-

ler, muliggjør denne elektrokjemiske målinger i kontrollerte gassblandinger og varierende temperaturer.

Prøven ble plassert på toppen av et bærerør av alumina mellom elektrodekontaktene (se figur 4.6b). Det hele ble holdt fast av et fjærstrekk bestående av tre fjærbelastede aluminarør festet til en aluminaskive. Cellen har to gassinntak som gjør det mulig å operere med forskjellig atmosfære på prøvenes under- og overside. I denne oppgaven ble det kun benyttet samme atmosfære på begge sider. Inn- og uttak for gass, samt elektriske kontakter befinner seg på cellens nedre del. Denne består av rustfritt stål, og er vannavkjølt for å unngå overoppheting. Alle elektriske kontakter i cellen bestod av platina. Cellen ble til slutt forseglet ved hjelp av et ytre kvartsrør og en gummiring. Temperaturen i cellen ble kontrollert ved hjelp av et s-termoelement (Pt+10%Rh) og en temperaturkontroller.

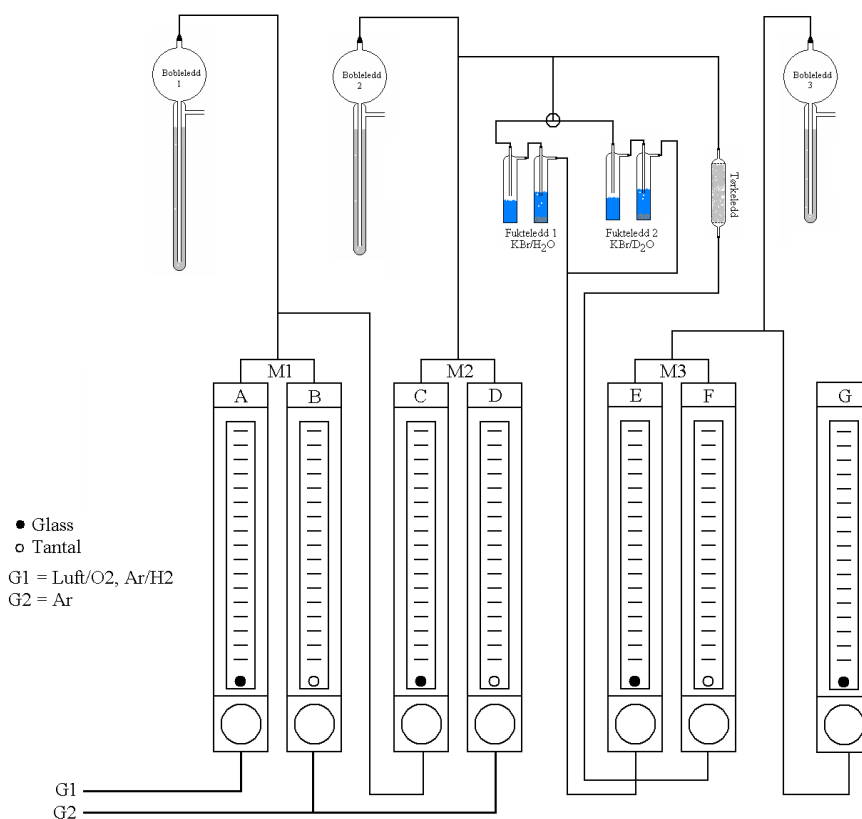


Figur 4.6: Skisse av NorECs målecelle, modifisert fra [84] (a), samt montert prøve (b)

4.2.2 Gassblander

Alle AC-målinger ble utført i kontrollerte atmosfærer. Til dette ble det benyttet en relativt enkel gassblander (se figur 4.7). Denne gjør det mulig å benytte to forskjellige gasser samtidig (G1,G2). I denne oppgaven ble det enten benyttet kun syntetisk luft, eller varierende O₂/Ar blandinger. Blandingsforholdet mellom O₂/Ar ble bestemt ved å kontrollere mengden av hver gass i separate flowmetere.

Oksygen er den største urenheten i argonbombene som ble benyttet, med et estimert innhold på 10 ppm. Dette gir gassblanderens et oksygenintervall fra 1 atm til $1 \cdot 10^{-5}$ atm ved bruk av O_2/Ar . Gassblandingene kan igjen fuktes med enten H_2O eller D_2O ved at de bobles gjennom en mettet løsning av KBr. I en gass som bobles gjennom en slik løsning, er vanndamppartialtrykket, p_{H_2O} , 0.025 atm (ved $25^\circ C$). Dette partialtrykket er 80% av hva det ville vært om gassen ble boblet gjennom rent vann. Dette gjøres for å unngå kondensering av vanndamp i røroppsettet før gassen når målecellen. Tørre gassblandinger kan oppnås ved å la gassblandingene passere utenom fukteleddet, og i stedet gjennom en kolonne fylt med P_2O_5 . Grunnet lekkasjer i måleoppsettet vil selv 'tørre' gassblandinger ha et estimert vanninnhold på 30 ppm. Gassblanderens har også mulighet for å blande gass fra tørke- og fukteleddet, slik at vanndamppartialtrykk mellom de to ytterpunktene kan oppnås.



Figur 4.7: Skjematisk figur av gassblanderens benyttet i oppgaven.

4.3 Ledningsevнемålinger

Ved impedansspektroskopi og ledningsevнемålinger, ble det benyttet et standard 2-punkts måleoppsett med 4-ledere. Målingene ble gjort på to ulike impedansspektrometere. Det ene, *HP 4192A LF, Impedance Analyzer*, kan måle i frekvensområdet 5 Hz til 13 MHz. Amplituden til signalet (oscillasjonsspenningen) kan varieres fra 0 til 3 V. Instrumentet har en inngangsimpedans på 1 M Ω , og kan måle impedanser fra 0.1 m Ω til 1.3 M Ω . Nøyaktigheten på målinger i det oppgitte intervallet er innenfor 0.1%, men instrumentet kan resultere i støypregede målinger i det nedre frekvensområdet. Det andre instrumentet, *Novocontrol Alpha-A High Performance Frequency Analyzer*, kan måle i frekvensområdet 3 μ Hz til 20 MHz. Instrumentet har en høyere inngangsimpedans på 1 T Ω . og kan måle impedanser fra 10 m Ω til 100 T Ω . Nøyaktigheten på målingene innenfor det oppgitte intervallet er 0.003%.

Impedansen ble også målt som funksjon av frekvens i frekvensintervallet 50 Hz - 1 MHz på *HP* og 10 μ Hz - 5 MHz på *Novocontrol*.

Temperaturen i cellen ble bestemt ved å måle spenningen fra det nevnte termoelementet ved hjelp av et multimeter. Til dette ble det benyttet et multimeter av typen *Solatron 7150 plus, Digital Multimeter*.

4.4 Feilkilder og usikkerhet

Det er i dette arbeidet ikke beregnet usikkerheter i sammenheng med feilkilder i måleoppsettet. Feilkilder og usikkerheten disse introduserer i målingene er allikevel av betydning.

Ved målinger i tørr atmosfære er det vanskelig å beregne det nøyaktige vanndamppartialtrykket, ettersom det eksperimentelle oppsettet resulterer i gasslekkasjer. Det estimerte vanninnholdet på 30 ppm i tørr atmosfære ble funnet av Norby og Kofstad [85]. Videre bør det nevnes at det er relativt stor usikkerhet (opptil 60% avvik fra produsentens kalibreringskurver) i gassammensetningen ut fra gassblanderen ved små gasstrømmer (<20mm). Ved høyere gasstrømmer er avviket derimot mindre (opptil 5%) [86]. Det bør også tas i betraktning at gassblanderen er satt sammen av mange ulike deler, som alle muligens kan føre til eventuelle lekkasjer, selv om dette ble forsøkt unngått.

I sammenheng med impedansmålinger senere i oppgaven, vil også kapasitansmå-

linger bli presentert. I den sammenheng bør det nevnes at den benyttede måle-
cellen har en oppgitt bakgrunnskapasitans på 5 pF [87], hvilket utgjør 5-10% av
kapasitansene målt i oppgaven.

Kapittel 5

Beregningsmetoder

5.1 Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)

Alle DFT- beregninger i denne oppgaven har blitt utført ved bruk av *Vienna Ab-initio Simulation Package* (VASP) [88, 89], som beregner den elektroniske og atomære oppbygningen av krystaller og molekyler. Koden er basert på iterativ løsning av Kohn-Sham likningene (se seksjon 2.4.2). Jeg vil i denne seksjonen gi en kort beskrivelse av hvordan DFT-beregninger utføres i praksis, samt enkelte av metodene som er inkludert i VASP.

5.1.1 Metoder i VASP

Planbølger

I oppgavens teoridel (se seksjon 2.4.2) ble det vist at Kohn-Sham likningene gjør det mulig å studere et vekselvirkende mangepartikkelsystem ved å studere et ekvivalent, ikke-vekselvirkende system. Det ikke-vekselvirkende systemet er beskrevet ved et sett koblede differensiallikninger, som løses iterativt ved å representere Kohn-Sham-orbitalene som en lineærkombinasjon av et sett basisfunksjoner. Dette forenkler mangepartikkelproblemet, og muliggjør beregninger på et større antall atomer.

Antall atomer og tilhørende elektroner i makroskopiske materialer er av størrelsesorden Avogadros tall ($\approx 10^{23}$). Dette betyr at selv med Kohn-Sham-tilnærmingen må et enormt antall bølgefunksjoner beregnes. En effektiv forenkling mange DFT-koder implementerer, er å representere systemer ved en periodisk repeterende enhetscelle. Dette gjør det mulig å benytte Blochs teorem på bølgefunksjonene [90, 91]. I følge Blochs teorem kan bølgefunksjonen i en periodisk struktur, uttrykkes som produktet av en del med samme periode som krystallen, $u_i(\mathbf{r})$ og en

planbølgedel:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = u_i(\mathbf{r}) \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] \quad (5.1)$$

Den periodiske delen kan Fourierutvikles slik at:

$$u_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}} \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \quad (5.2)$$

Altså kan hver bølgefunksjon skrives på formen:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,(\mathbf{k}+\mathbf{G})} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \quad (5.3)$$

der \mathbf{G} går over alle resiproke gittervektorer. Problemet er nå redusert fra utregning av et uendelig antall bølgefunksjoner til utregning av et endelig antall bølgefunksjoner for et uendelig antall resiproke gittervektorer i den første Brillouinsonen. Problemet kan forenkles ytterligere ved å utnytte det faktum at den elektroniske bølgefunksjonen ved \vec{k} -punkter svært nær hverandre er relativt like. Altså kan det elektroniske potensialet og systemets totalenergi beregnes ved å kun ta hensyn til elektrontilstandene ved et endelig antall \vec{k} -punkter i første Brillouinsonen, også kalt den irreducible Brillouinsonen. Dette betegnes *Brillouin zone sampling*, og det finnes en rekke ulike metoder for utvelgning av \vec{k} -punktene [31]. I denne oppgaven har metoden utviklet av Monkhorst og Pack [92] blitt benyttet. Antall \vec{k} -punkter som trengs, avhenger både av størrelsen på enhetscellen, samt ulike egenskaper ved materialet som studeres. Det trengs blant annet flere \vec{k} -punkter for metaller enn for halvledere og isolatorer (som studeres i denne oppgaven). Den beregnede totalenergien vil endres med antall \vec{k} -punkter, og vil vanligvis konvergere etter hvert som antall \vec{k} -punkter økes.

I følge Blochs teorem kan bølgefunksjonen ved et hvert \vec{k} -punkt utvides ved hjelp av et planbølgebasissett. I prinsippet bør bølgefunksjonen utvides i det uendelige over alle resiproke gittervektorer, men dette vil i praksis hindre alle beregninger, ettersom det da behøves et uendelig basissett. Fourierkomponenten, $c_{i,(\mathbf{k}+\mathbf{G})}$, for planbølgene avtar derimot med økende kinetisk energi, slik at utvidningen kan begrenses til planbølger med kinetisk energi under en gitt verdi, E_{cut} . Totalenergien vil derfor endres med E_{cut} , og vil konvergere etterhvert som E_{cut} økes [90].

Potensialer

VASP muliggjør beskrivelse av vekselvirkningene mellom elektroner og atomkjerne ved hjelp av enten pseudopotensialer eller *Projector Augmented Wave (PAW)*-metoden.

I *pseudopotensialapproksimasjonen* utnyttes det faktum at en stor del av et systems fysikalske egenskaper hovedsakelig avhenger av systemets valenselektroner. Dette resulterer i at de 'inerte' kjerneelektronene kan erstattes av et effektivt kjernepotensial. Pseudopotensialer kan være 'myke' eller 'harde', avhengig av hvordan overgangen mellom valens- og kjerneelektroner behandles [90]. I motsetning til pseudopotensialapproksimasjonen, kan *PAW*-metoden også inkludere bidrag fra de 'inerte' kjerneelektronene, og de oppnådde totalenergiene korrigeres for bidraget fra kjerneelektronene [93].

Exchange-korrelasjonsapproksimasjoner

De implementerte exchange-korrelasjonsapproksimasjonene i VASP er forskjellige versjoner av *LDA* og *GGA* (se seksjon 2.4.3). Det har i denne oppgaven kun blitt benyttet en versjon av *GGA* av Perdew, Burke og Ernzerhof (*GGA-PBE*) [30].

5.1.2 Inn- og utfiler

Ved simuleringer med VASP, må fire innfiler spesifiseres:

INCAR angir hva som skal gjøres og hvordan. Den spesifiserer blant annet hvilke algoritmer som benyttes, antall iterasjoner som skal utføres, samt konvergensbetingelser. I denne oppgaven ble konvergensbetingelsene for den iterative syklusen satt til $\Delta E < 10^{-6}$ eV, og krefter på atomene ble konvergent innenfor 0.01 eV/Å for alle systemene. Videre ble alle systemene i oppgaven satt til å relaksere fritt (dvs. både ioniske posisjoner, samt form og størrelse på enhetscellen).

POSCAR forteller koden hvordan strukturen som skal studeres er bygd opp. Den angir hvor mange atomer enhetscellen er bygd opp av, hvor de er plassert, samt størrelsen på enhetscellen.

POTCAR spesifiserer potensialet til atomene i enhetscellen. Filene hentes fra en database, eller fra tidligere konvergente systemer.

KPOINTS spesifiserer antall \vec{k} -punkter som skal inkluderes i den numeriske integrasjonen over Brillouinsonen.

Ut fra dette synes det nå som klart hvorfor VASP betegnes en *ab initio*-metode; ingen empiriske data inkluderes i de spesifiserte inn-filene. Dette er ikke alltid sant, ettersom det ofte benyttes eksperimentelle data for strukturene som studeres, hvilket har blitt gjort i denne oppgaven. VASP har i tillegg mulighet for benyttelse av semi-empiriske exchange-korrelasjonsapproksimasjoner, som eksempelvis

LDA+U.

Koden skriver ut en rekke forskjellige filer, avhengig av hva slags beregninger som utføres. De viktigste utfilene i denne oppgaven er:

OUTCAR er hovedutfilen fra VASP. For hver iterasjon som utføres, skrives informasjon om benyttede parametere, \vec{k} -punkter, energi, krefter på atomene, antall elektroner i systemet, posisjoner, samt en rekke andre variable til denne filen.

OSZICAR inneholder konvergensinformasjon. For hvert ioniske steg skrives energi og energidifferansen mellom to steg til denne filen.

DOSCAR inneholder tilstandstettheten (DOS), samt den integrerte tilstandstettheten. Den inneholder også den partielle tilstandstettheten (pDOS) for hvert atom i strukturen. Filen kan plottes direkte, men behandles ofte ved hjelp av egne script før plotting.

CONTCAR inneholder den konvergente strukturen.

5.2 Modellering av defekter i faste stoffer

Hovedmålet med denne delen oppgaven var modellering av defekter og hydratiseringsentalpien for PbZrO_3 og de utvalgte ABO_3 -perovskittene BaZrO_3 , SrZrO_3 og CaZrO_3 . Den nødvendige formalismen for studier av punktdefekter i krystallinske materialer ble utviklet på 1990-tallet. Formalismen ble først beskrevet av Zhang og Northrup [94] og er senere godt beskrevet av blant andre Van de Walle et al. [95] og Sundell et al. [82].

Supercellemetoden

Ved defektberegninger er det ønskelig å studere et system bestående av en enhetscelle med én eller flere punktdefekter ved grensen uendelig fortynning. Blochs teorem kan ikke benyttes på slike aperiodiske systemer, ettersom det da kreves et uendelig antall basissett, uavhengig av hvor liten E_{cut} som velges. Periodiske planbølgeberegninger kan derimot utføres på slike systemer, dersom konseptet om en periodisk repeterende *supercelle* innføres. Supercellen konstrueres av en eller fler enhetsceller før defekten(e) introduseres. Supercellen defineres altså som systemets enhetscelle, og repeteres i det uendelige ved periodiske grensebetingelser. For et system bestående av en eller flere punktdefekter svarer dette til en

tredimensjonal, periodisk ordning av punktdefekter, i stedet for et krystallinsk materiale med kun én punktdefekt. Et viktig poeng er at supercellen bør være av en slik størrelse at vekselvirkninger mellom defekter i naboliggende superceller minimeres [96, 90]. Med andre ord bør dannelsesenergiene for de ulike defektene i teorien konvergeres med hensyn på supercellens størrelse. Selv om dagens regnemaskiner tillater beregninger på mange hundre atomer, er dette i praksis vanskelig for de fleste systemer, ettersom de fleste som utfører slike beregninger kun har tilgang til et begrenset antall regnetimer. Av den grunn har det i denne oppgaven blitt benyttet superceller med 40-160 atomer.

Ved studier av ladede defekter, introduseres en homogen bakgrunnsladning i supercellen for å hindre at de elektrostatiske energiene divergerer. Dette introduserer igjen elektrostatiske vekselvirkninger mellom den periodiske ladningsfordelingen i supercellene og bakgrunnsladningen, som kun forsvinner for uendelig store superceller [96]. Altså er det også av denne grunn gunstig å benytte relativt store superceller. Bidraget fra denne fiktive vekselvirkningen må altså tas i betraktning ved studier av dannelse av ladede defekter (se seksjon 5.2.1).

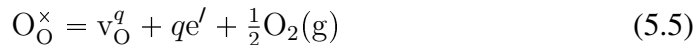
Supercellemetoden kan også benyttes til studier av flerdimensjonale defekter, overflater og enkeltmolekyler. Supercellemetoden er én av de tre mest brukte metodene for studier av defekter. De andre er *finite-cluster*-metoden [97, 98] og *Green's function embedding techniques* [99].

Dannelse av isolerte punktdefekter

Dannelsesenergien for en defekt kan generelt defineres som totalenergien til et system med én isolert defekt, minus totalenergien til det perfekte systemet:

$$\Delta E_{\text{A}_s^q}^{\text{f}} = E^{\text{tot}}(\text{defekt}) - E^{\text{tot}}(\text{perfekt}) \quad (5.4)$$

Ved studier av defekter som endrer materialets støkiometri, evalueres dannelsesenergiene i forhold til et sett kjemiske potensialer for speciene som fjernes eller inkluderes i systemet. Ved dannelse av ladede defekter må også det kjemiske potensialet til elektronene (ferminivået), μ_e , tas hensyn til. Eksempelvis kan dannelse av en oksygenvakans med ladning q beskrives ved:



Dannelsesenergien for oksygenvakanser i PbZrO_3 er følgelig gitt ved:

$$\Delta E_{\text{v}_\text{O}^q}^{\text{f}} = E^{\text{tot}}[n(\text{PbZrO}_{3-\frac{1}{n}}) : q] - E^{\text{tot}}[n(\text{PbZrO}_3)] + \mu_\text{O} + q\mu_e \quad (5.6)$$

der n angir antall formelenheter i supercellen, $\frac{1}{n}$ gir den effektive defektkonsentrasjonen, c , i systemet, mens μ_O er det kjemiske potensialet til oksygen (se seksjon 5.2.2). $E^{\text{tot}}[n(\dots) : q]$ betegner totalenergien til et system bestående av n formelenheter, der antall elektroner har blitt justert manuelt for å danne en defekt med ladning q . På lik linje med dannelsen av oksygenvakanser, er dannelsesenergien for Pb- og Zr-vakanser med ladning q i PbZrO_3 gitt ved:

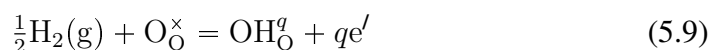
$$\Delta E_{v_{\text{Pb}}}^q = E^{\text{tot}}[n(\text{Pb}_{1-\frac{1}{n}}\text{ZrO}_3) : q] - E^{\text{tot}}[n(\text{PbZrO}_3)] + \mu_{\text{Pb}} + q\mu_e \quad (5.7)$$

og

$$\Delta E_{v_{\text{Zr}}}^q = E^{\text{tot}}[n(\text{PbZr}_{1-\frac{1}{n}}\text{O}_3) : q] - E^{\text{tot}}[n(\text{PbZrO}_3)] + \mu_{\text{Zr}} + q\mu_e \quad (5.8)$$

der μ_{Pb} og μ_{Zr} er det kjemiske potensialet til Pb og Zr (se seksjon 5.2.2).

Dannelse av en isolert hydroksiddefekt med ladning q , kan beskrives ved:

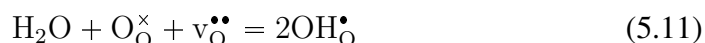


Dannelsesenergien er følgelig gitt ved:

$$\Delta E_{\text{OH}_\text{O}^q}^f = E^{\text{tot}}[n(\text{PbZrO}_3\text{H}_{\frac{1}{n}}) : q] - E^{\text{tot}}[n(\text{PbZrO}_3)] - \mu_{\text{H}} + q\mu_e \quad (5.10)$$

Hydratisering

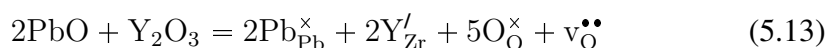
Hydratisering kan som forklart tidligere (se eksempelvis seksjon 2.1.2) beskrives ved blant annet hydratisering av oksygenvakanser:



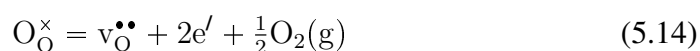
Oksygenvakanser kan igjen dannes enten ved avdampning av metalloksider under varmebehandling av materialer med flyktige komponenter:



ved effektiv akseptordoping ved syntese av materialet:



eller ved at materialet utveksler oksygen med omgivelsene:



Disse reaksjonene gir oss tre ulike angrepsvinkler for å studere hydratisering av oksider. En nærmere beskrivelse, samt uttesting og sammenlikning av de ulike angrepsvinklene vil bli gitt i senere seksjoner (se seksjon 5.3).

5.2.1 Bestemmelse av ferminivå/båndgap

Beregning av dannelsesenergier for ladede defekter inkluderer bestemmelse av det kjemiske potensialet til elektroner, μ_e (*ferminivået*, ϵ_f). Dette er igjen gitt av energien til 'reservoaret' elektronene hentes fra eller overføres til ved dannelse av ladede defekter. I en halvleder kan ferminivået anta verdier mellom toppen av valensbåndet (VBM) og bunnen av ledningsbåndet (LBM). I supercelleberegninger kan dette i praksis beregnes ved følgende totalenergidifferanser:

$$\epsilon_{\text{VBM}} = E_{\text{perfekt}}^{\text{tot}}[0] - E_{\text{perfekt}}^{\text{tot}}[+1] \quad (5.15)$$

og

$$\epsilon_{\text{LBM}} = E_{\text{perfekt}}^{\text{tot}}[-1] - E_{\text{perfekt}}^{\text{tot}}[0] \quad (5.16)$$

der $E_{\text{perfekt}}^{\text{tot}}[q]$ angir totalenergien til en supercelle av den perfekte strukturen med ladning q [100]. Ladningen q justeres manuelt ved å legge til eller fjerne elektroner fra systemet. Ettersom det elektroniske båndgapet til en halvleder, E_g , er bestemt av energien som kreves for eksitasjon av et elektron fra VBM til LBM, kan denne fremgangsmåten benyttes til bestemmelse av båndgapet:

$$E_g = \epsilon_{\text{LBM}} - \epsilon_{\text{VBM}} = E_{\text{perfekt}}^{\text{tot}}[-1] + E_{\text{perfekt}}^{\text{tot}}[+1] - 2E_{\text{perfekt}}^{\text{tot}}[0] \quad (5.17)$$

Korreksjon av båndgapsfeil

Kraftig underestimering av båndgap i halvledere er et kjent problem for både LDA og GGA. Dette kan igjen påvirke dannelsesenergien for ladede defekter, ettersom disse avhenger av det kjemiske potensialet til elektronene. En enkel tilnærming til dette problemet er å flytte VBM og LBM fra hverandre, slik at det beregnede båndgapet sammenfaller med det eksperimentelle. Det kan da antas at defektnivåer i midten av båndgapet endres lite, mens donor og akseptornivåer nær LBM og VBM endres mye. Dette er derimot en utilfredsstillende antagelse [96].

I denne oppgaven har båndgapsfeilen i stedet blitt korrigert for ved metoden beskrevet av blant andre Kohan et al. [101] og Zhang et al. [102]. Båndgapsfeilen korrigeres her for ved at LBM 'løftes', slik at det beregnede båndgapet sammenfaller med det eksperimentelle, mens VBM forblir uendret. For isolerte punktdefekter antas det at energinivåene til akseptortype defekter følger VBM og forblir uendret, mens energinivåene til donortype defekter følger LBM, og følgelig 'løftes' med samme verdi som båndgapsfeilen. Dette svarer til å legge et korreksjonsledd til dannelsesenergiene for donortype defekter:

$$E_{g,\text{kor}} = n_{\text{el}}(E_{g,\text{eksp}} - E_{g,\text{GGA}}) \quad (5.18)$$

der $E_{g,\text{eksp}}$ og $E_{g,\text{GGA}}$ henholdsvis er det eksperimentelle og beregnede båndgapet til materialet som studeres, mens n_{el} angir okkupasjonen av donornivået. Korreksjon av båndgapsfeilen vil altså ikke påvirke dannelsesenergien for akseptortype defekter i ulike ladningstilstander, som for eksempel v_{Pb}^q og v_{Zr}^q . Dannelsesenergien for donortype defekter vil heller ikke påvirkes av korreksjonen dersom donornivåene er uokkuperte, eksempelvis v_{O}^q og OH_{O}^q i ladningstilstand $v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ og $\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}$. Ved okkupasjon av donornivåene, eksempelvis v_{O}^{\times} og $\text{OH}_{\text{O}}^{\times}$, øker dannelsesenergien derimot med korreksjonsfaktoren gitt i likning 5.18.

Supercellekorreksjon

Ved beregning av dannelsesenergier for ladede defekter, må det kjemiske potensialet til elektronene (for eksempel ϵ_{VBM}) i den defekte strukturen kunne beregnes. Den beregnede verdien for ϵ_{VBM} for en liten, defekt supercelle, kan dog avvike mye fra den reelle verdien for materialet (det vil si for et system med en defekt i et uendelig stort gitter). Dette er et resultat av at det ved inkludering av ladede defekter samtidig introduseres en nøytraliserende, homogen bakgrunnsladning i supercellen [96]. I små celler vil den homogene ladningsfordelingen fordeles over et relativt begrenset område, og føre til en 'kunstig' ladningsfordeling selv i områder langt unna defekten. Dersom det i stedet benyttes en uendelig stor supercelle, fordeles den nøytraliserende ladningen over uendelig stort område, og den kunstige ladningsfordelingen i et gitt punkt vil være minimal. I defektberegninger med endelige supercellestørrelser, korrigeres dette for ved å estimere ϵ_{VBM} for den defekte strukturen ut fra ϵ_{VBM} for den perfekte strukturen. Denne korrigeres så med forskjellen i det gjennomsnittlige, elektrostatiske potensialet på en testladning i et bulk-liknende område av den defekte cellen (for eksempel atomet med størst avstand fra defekten), V_{d} , og i den perfekte cellen, V_{p} [103]:

$$\epsilon_{\text{VBM,defekt}} = \epsilon_{\text{VBM,perfekt}} + (V_{\text{d}} - V_{\text{p}}) \quad (5.19)$$

Dette resulterer i en korreksjonsfaktor ved beregning av dannelsesenergier for ladede defekter i endelige superceller. Supercellekorreksjonsfaktoren, E_{SKF} , for dannelse av en defekt med ladning q kan generelt skrives som:

$$E_{\text{SKF}} = +q(V_{\text{d}} - V_{\text{p}}) \quad (5.20)$$

5.2.2 Kjemisk potensial til atomære specier

For å regne ut dannelsesenergier for defekter som endrer materialets støkiometri, må det kjemiske potensialet til speciene som utveksles med omgivelsene bestemmes. Disse kan enten hentes fra termodynamiske tabeller, eller beregnes

teoretisk. I denne oppgaven ble totalenergien til de ulike gassmolekylene beregnet ved å inkludere et enkelt gassmolekyl i en tilstrekkelig stor supercelle og kun konvergere de ioniske posisjonene. Dersom det for eksempel antas at en atmosfære av $O_2(g)$ alltid er til stede i prøvens omgivelser, kan det kjemiske potensialet til oksygen defineres som halvparten av totalenergien til en oksygendimer:

$$\mu_O = \frac{1}{2} E^{\text{tot}}[O_2] \quad (5.21)$$

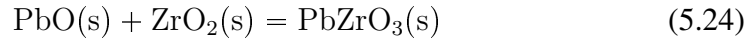
På lik linje er det kjemiske potensialet til H_2 gitt ved:

$$\mu_H = \frac{1}{2} E^{\text{tot}}[H_2] \quad (5.22)$$

mens det kjemiske potensialet til H_2O er gitt ved:

$$\mu_{H_2O} = E^{\text{tot}}[H_2O] \quad (5.23)$$

Ved beregning av kationvakanser, må det kjemiske potensialet til metallatomene som fjernes fra systemet defineres. I den sammenheng må det tas hensyn til at det ternære oksidet eksisterer over et område av det kjemiske potensialet til de ulike komponentene [101]. Grensene for μ_{Pb} og μ_{Zr} bestemmes av stabiliteten av $PbZrO_3$ med hensyn på fast PbO og ZrO_2 :



Dannelsesenergien for $PbZrO_3$ fra de binære oksidene er gitt ved:

$$\Delta E_{PbZrO_3}^f = E^{\text{tot}}[PbZrO_3] - E^{\text{tot}}[PbO] - E^{\text{tot}}[ZrO_2] \quad (5.25)$$

På den Pb-rike grensen er $PbZrO_3(s)$ i likevekt med $PbO(s)$, slik at μ_{Pb} er gitt ved:

$$\begin{aligned} \mu_{Pb} &= \mu_{Pb}^{PbO} = E^{\text{tot}}[PbO] - \mu_O \\ &= E^{\text{tot}}[PbO] - \frac{1}{2} E^{\text{tot}}[O_2] \end{aligned} \quad (5.26)$$

mens μ_{Zr} er gitt ved:

$$\begin{aligned} \mu_{Zr} &= E^{\text{tot}}[PbZrO_3] - \mu_{Pb}^{PbO} - 3\mu_O \\ &= E^{\text{tot}}[PbZrO_3] - E^{\text{tot}}[PbO] - E^{\text{tot}}[O_2] \end{aligned} \quad (5.27)$$

På den Zr-rike grensen vil $PbZrO_3(s)$ derimot være i likevekt med $ZrO_2(s)$, slik at:

$$\begin{aligned} \mu_{Zr} &= \mu_{Zr}^{ZrO_2} = E^{\text{tot}}[ZrO_2] - 2\mu_O \\ &= E^{\text{tot}}[ZrO_2] - E^{\text{tot}}[O_2] \end{aligned} \quad (5.28)$$

og

$$\begin{aligned}\mu_{\text{Pb}} &= E^{\text{tot}}[\text{PbZrO}_3] - \mu_{\text{Zr}}^{\text{ZrO}_2} - 3\mu_{\text{O}} \\ &= E^{\text{tot}}[\text{PbZrO}_3] - E^{\text{tot}}[\text{ZrO}_2] - \frac{1}{2}E^{\text{tot}}[\text{O}_2]\end{aligned}\quad (5.29)$$

For å hindre utfelling PbO og ZrO₂, må μ_{Pb} og μ_{Zr} ligge mellom ytterpunktene beskrevet i likning 5.26-5.29. Ved å benytte uttrykket for dannelsesenergien til PbZrO₃ (likning 5.25) i likning 5.27 og 5.29, fås følgende betingelser for μ_{Pb} og μ_{Zr} :

$$\begin{aligned}\mu_{\text{Pb}}^{\text{PbO}} + \Delta E_{\text{PbZrO}_3}^{\text{f}} &< \mu_{\text{Pb}} < \mu_{\text{Pb}}^{\text{PbO}} \\ \mu_{\text{Zr}}^{\text{ZrO}_2} &> \mu_{\text{Zr}} > \mu_{\text{Pb}}^{\text{ZrO}_2} + \Delta E_{\text{PbZrO}_3}^{\text{f}}\end{aligned}\quad (5.30)$$

5.3 Uttesting av metoder for beregning av ΔH_{hydr}

Som beskrevet tidligere, kan hydratisering modelleres ved

- 1) hydratisering av ladningskompenserte, ikke-støkiometriske systemer, eksempelvis $\text{Pb}_{1-\delta}\text{ZrO}_{1-\delta}$
- 2) hydratisering av akseptordopede systemer, eksempelvis $\text{PbZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$
- 3) hydratisering av ikke-støkiometriske, ladede systemer, eksempelvis $\text{PbZrO}_{3-\delta}$

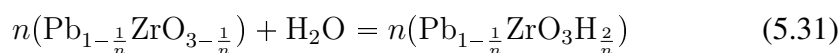
De tre angrepsvinklene ble i første omgang testet og sammenliknet ved beregninger på de utvalgte AZrO₃-perovskittene PbZrO₃, CaZrO₃, SrZrO₃ og BaZrO₃, før defektsituasjonen i de ulike oksidene ble studert nærmere.

Av de utvalgte AZrO₃-perovskittene, krystalliserer kun BaZrO₃ med en kubisk perovskittstruktur ved lavere temperaturer. De andre krystalliserer med ortorombiske strukturer ved lavere temperaturer og gjennomgår faseoverganger til kubiske strukturer ved høyere temperaturer (se seksjon 3.1.1 og 3.4). Ved defektmodellering bør likevektsposisjonene (de mest gunstige posisjonene) til de ulike defektene bestemmes. I en kubisk struktur vil antall unike konfigurasjoner for de ulike defektene være relativt begrenset, ettersom alle atomer av samme type er krystallografisk identiske. I en ortorombisk struktur kan derimot en atomtype være fordelt på en rekke krystallografisk ulike posisjoner, hvilket også resulterer i et stort antall ulike konfigurasjoner for defekter. Inkludering av flere defekter i et system forvikler problemet videre. Av den grunn benyttes ofte den kubiske, høytemperaturstrukturen som tilnærming ved defektberegninger på ikke-kubiske materialer (se for eksempel ref. [81]).

Påfølgende seksjoner vil ta for seg testberegninger og sammenlikning av de ulike metodene, med det hovedmål å undersøke overenstemmelse mellom metodene, samt å velge den mest egnede metoden.

5.3.1 Metode 1: Ladningskompensert ikke-støkiometrisk oksid

Den første metoden baserer seg på antagelsen om at oksygenvakanser og kationvakanser dannes under varmebehandling av materialer med flyktige komponenter, hvilket er tilfelle for PbZrO_3 (likning 5.12). Oksygenvakansene kan så hydratiseres ved opptak av H_2O gjennom likning 5.11. I et forsøk på å beskrive reelle systemer, ble de ulike systemene holdt elektrisk nøytrale ved at følgende elektronøytraliteter var oppfylt i hver supercelle: $[v_{\text{Pb}}'']=[v_{\text{O}}'\bullet]$ eller $2[v_{\text{Pb}}'']=[\text{OH}_{\text{O}}'\bullet]$. Dette kan beskrives ved følgende likevekt:



Fordelen med en slik fremgangsmåte er at behovet for en nøytraliserende bakgrunnsledning i supercellene faller bort. Dette eliminerer igjen behovet for korreksjon for den fiktive vekselvirkningen mellom defektene og bakgrunnsledningen. Det er også enkelte ulemper ved metoden. Blant annet vil defektkonsentrasjonen være relativt høy, spesielt for små superceller, hvilket kan resultere i kunstige, langtrekkende defekt-defektvekselvirkninger. I tillegg resulterer inkluderingen av flere defekter i samme supercelle i et stort antall unike konfigurasjoner for de ulike defektsituasjonene, spesielt for større superceller. Utprøvingen av denne metoden ble derfor begrenset til beregninger på den kubiske formen av PbZrO_3 .

Hydratiseringsentalpien for PbZrO_3 er her gitt ved:

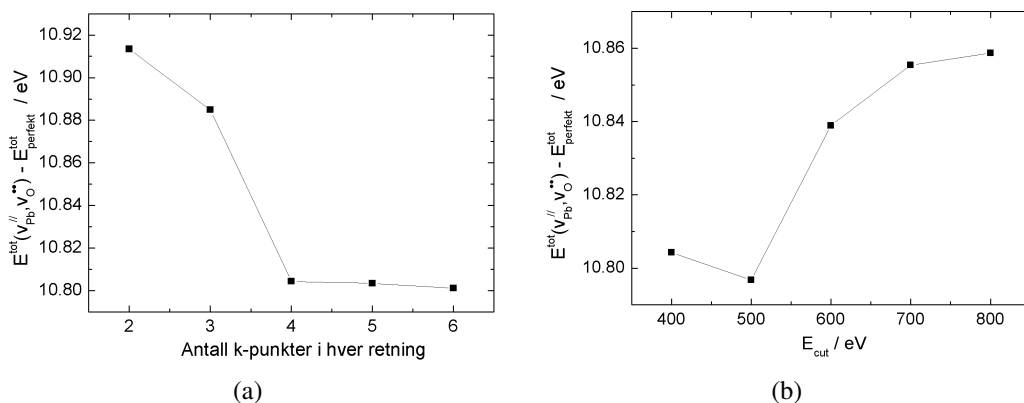
$$\Delta H_{\text{hydr}} = E^{\text{tot}}[n(\text{Pb}_{1-\frac{1}{n}}\text{ZrO}_3\text{H}_{\frac{2}{n}})] - E^{\text{tot}}[n(\text{Pb}_{1-\frac{1}{n}}\text{ZrO}_{3-\frac{1}{n}})] - \mu_{\text{H}_2\text{O}} \quad (5.32)$$

Testberegningene ved denne metoden ble utført med superceller bestående av $2 \times 2 \times 2$ og $3 \times 3 \times 3$ kubiske enhetsceller¹.

Som beskrevet tidligere (se seksjon 5.1.1), vil et systems totalenergi avhenge av både antall \vec{k} -punkter og E_{cut} som velges. Systemene ble derfor i første omgang studert med hensyn på antall \vec{k} -punkter i hver retning og E_{cut} . Dette ble gjort ved å konvergere totalenergidifferansen mellom en $2 \times 2 \times 2$ supercelle med en

¹Den perfekte kubiske perovskittcellen inneholder 5 atomer. Med andre ord består de perfekte $2 \times 2 \times 2$ og $3 \times 3 \times 3$ supercellene av 40 og 135 atomer

bly- og en oksygenvakans og den perfekte supercellen med hensyn på de to variablene. Av figur 5.1a fremgår det at totalenergidifferansen endres med mindre 3 meV for \vec{k} -punkttettheter over $4 \times 4 \times 4$ punkter. Videre fremgår det av figur 5.1b at totalenergidifferansen nærmer seg konvergens med hensyn på E_{cut} først ved $E_{\text{cut}} = 800$ eV. En \vec{k} -punkttetthet på $4 \times 4 \times 4$ punkter og $E_{\text{cut}} = 800$ eV resulterte i lange konvergenstider for defektberegningene, selv for det relativt lille systemet benyttet her. Grunnet begrenset regnetid, ville dette begrenset antall mulige beregninger i oppgaven kraftig. Av den grunn ble både \vec{k} -punkttettheten og E_{cut} redusert noe. For superceller bestående av $2 \times 2 \times 2$ enhetsceller (eller 40 atomer), ble det benyttet en \vec{k} -punkttetthet på $3 \times 3 \times 3$ punkter. For større superceller ble \vec{k} -punkttettheten redusert tilsvarende. E_{cut} ble satt til 500 eV i alle videre beregninger i oppgaven. Feilen dette introduserer i beregningene antas å være liten i forhold energidifferansene som evalueres ved dannelsen av defekter.



Figur 5.1: $\Delta E^{\text{tot}}(v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}, v_{\text{Pb}}^{\text{II}} - \text{perfekt})$ i kubisk PbZrO_3 som funksjon av antall \vec{k} -punkter i hver retning (a) og E_{cut} for planbølgene (b) med en $2 \times 2 \times 2$ -supercelle. For konvergens med hensyn på \vec{k} -punkter, ble $E_{\text{cut}} = 400$ eV benyttet. For konvergens med hensyn på E_{cut} , ble det benyttet $4 \times 4 \times 4$ \vec{k} -punkter

Testresultater

I en kubisk $2 \times 2 \times 2$ -supercelle er det en rekke måter å ordne én $v_{\text{Pb}}^{\text{II}}$ og én $v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ i forhold til hverandre. Mange av disse konfigurasjonen vil derimot være identiske, og ettersom beregningene utføres med periodiske grensebetingelser, er det i realiteten kun to unike konfigurasjoner for de nevnte vakansene i denne supercellen. Totalenergien for de relakserte systemene er gitt i tabell 5.1, og det synes som at stor avstand mellom defektene gir det mest stabile systemet.

Tabell 5.1: Totalenergi for de to ulike relakserte konfigurasjonene av $v_{\text{Pb}}^{\text{II}}$ og $v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ i kubisk PbZrO_3 med en $2 \times 2 \times 2$ -supercelle, samt avstanden mellom de to defektene før relaksering av strukturen.

Konf.	$d_{v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}-v_{\text{Pb}}^{\text{II}}} / \text{\AA}$	$E^{\text{tot}} / \text{eV}$
1	3.005	-301.25
2	5.205	-301.78

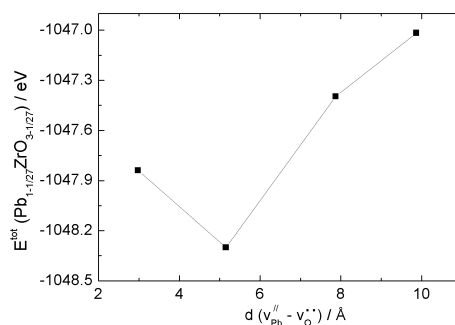
Ordning av $v_{\text{Pb}}^{\text{II}} + 2 \times \text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}$ i en $2 \times 2 \times 2$ supercelle forverrer det konfigurasjonelle problemet betraktelig. Problemet reduseres noe dersom protonene begrenses til planet mellom to nærliggende ZrO_6 -oktaedere (se seksjon 3.4). Tabell 5.2 viser totalenergien etter relaksering, samt avstanden mellom de ulike defektene for noen utvalgte konfigurasjoner. De forskjellige konfigurasjonene ble valgt ut fra avstanden mellom de ulike defektene og resultatene viser at de mest stabile systemene fås når protonene er lokalisert nær Pb-vakansen.

Tabell 5.2: Totalenergi for ulike relakserte konfigurasjoner av $v_{\text{Pb}}^{\text{II}}$ og $2 \times \text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}$ i kubisk PbZrO_3 med en $2 \times 2 \times 2$ -supercelle, samt avstanden mellom de ulike defektene etter relaksering.

Konf.	$d_{v_{\text{Pb}}^{\text{II}}-\text{H}_1} / \text{\AA}$	$d_{v_{\text{Pb}}^{\text{II}}-\text{H}_2} / \text{\AA}$	$d_{\text{H}_1-\text{H}_2} / \text{\AA}$	$E^{\text{tot}} / \text{eV}$
1	1.476	1.474	2.473	-317.48
2	1.486	5.954	5.860	-317.11
3	5.768	5.768	1.885	-316.71
4	6.007	1.442	5.322	-316.92

For en supercelle bestående av $3 \times 3 \times 3$ kubiske enhetsceller, blir det konfigurasjonelle problemet langt mer komplekst, både for systemet bestående av $v_{\text{Pb}}^{\text{II}} + v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ og $v_{\text{Pb}}^{\text{II}} + 2 \times \text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}$. Av den grunn ble det også her utprøvd kun et fåtall unike konfigurasjoner, med varierende avstand mellom de ulike defektene. Figur 5.2 viser totalenergien for det relakserte systemet $v_{\text{Pb}}^{\text{II}} + v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ i en $3 \times 3 \times 3$ -supercelle som funksjon av avstanden mellom defektene før relaksering av strukturen. I motsetning til resultatene for den minste supercellen, fås her det mest stabile systemet når vakansene plasseres relativt nær hverandre. Dette viser at størrelsen på supercellen er en viktig parameter.

Tabell 5.3 viser totalenergien for enkelte, unike konfigurasjoner av $v_{\text{Pb}}^{\text{II}} + 2 \times \text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}$ i en $3 \times 3 \times 3$ supercelle etter relaksering. Også her varierer totalenergien mye for de ulike konfigurasjonene, men det mest stabile systemet fås igjen når protonene



Figur 5.2: Totalenergi for unike, relakserte konfigurasjoner av $v_{Pb}^{//} + v_{O}^{**}$ i kubisk PbZrO_3 med en $3 \times 3 \times 3$ -supercelle som funksjon av avstanden mellom defektene før relaksering av strukturen.

er lokalisert nær $v_{Pb}^{//}$. Altså stabiliseres systemet noe ved assosiasjon mellom Pb-vakanser og ett eller to protoner. Totalenergien for de mest stabile konfigurasjonene av de ulike systemene kan benyttes til beregning av hydratiseringsentalpien for de to supercellestørrelsene gjennom likning 5.32 (se tabell 5.4).

Tabell 5.3: Totalenergi for ulike, relakserte konfigurasjoner av $v_{Pb}^{//} + 2 \times \text{OH}_{O}^{\bullet}$ i kubisk PbZrO_3 med en $3 \times 3 \times 3$ -supercelle, samt avstanden mellom de ulike defektene etter relaksering.

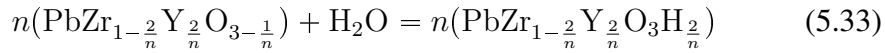
Konf.	$d_{v_{Pb}^{//} - H_1} / \text{\AA}$	$d_{v_{Pb}^{//} - H_2} / \text{\AA}$	$d_{H_1 - H_2} / \text{\AA}$	$E^{\text{tot}} / \text{eV}$
1	1.612	1.615	2.563	-1063.05
2	1.670	9.214	8.096	-1063.02
3	7.747	9.188	6.01	-1062.77

Tabell 5.4: Hydratiseringsentalpier for kubisk PbZrO_3 , beregnet ved inkludering av ladningskompenserende $v_{Pb}^{//}$.

Supercellestørrelse	$\Delta H_{\text{hydr}} / \text{eV}$	$\Delta H_{\text{hydr}} / \text{kJ mol}^{-1}$
$2 \times 2 \times 2$	-1.49	-143
$3 \times 3 \times 3$	-0.50	-48

5.3.2 Metode 2: Ladningskompensert, akseptordopet oksid

Den andre utprøvde metoden baserer seg på at ladningskompenserende oksygen-vakanser dannes ved effektiv akseptordoping av materialet (likning 5.13). Også i denne metoden ble supercellene holdt elektrisk nøytrale ved at følgende elektron-øytraliteter var oppfylt i hver supercelle: $[Y'_{\text{Zr}}]=2[v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ eller $[Y'_{\text{Zr}}]=[OH_{\text{O}}^{\bullet}]$. Dette kan beskrives ved følgende likevekt:



Hydratiseringsentalpien er altså gitt ved:

$$\Delta H_{\text{hydr}} = E^{\text{tot}}[n(\text{PbZr}_{1-\frac{2}{n}}\text{Y}_{\frac{2}{n}}\text{O}_3\text{H}_{\frac{2}{n}})] - E^{\text{tot}}[n(\text{PbZr}_{1-\frac{2}{n}}\text{Y}_{\frac{2}{n}}\text{O}_{3-\frac{1}{n}})] - \mu_{\text{H}_2\text{O}} \quad (5.34)$$

Testresultater

Også for denne metoden resulterer ordningen av de ulike defektene i et stort antall mulige konfigurasjoner. Utprøving av metoden ble derfor begrenset til den kubiske formen av PbZrO_3 , med en supercelle bestående av $2 \times 2 \times 2$ kubiske enhetsceller. Tabell 5.5 viser totalenergien for utvalgte konfigurasjoner for systemet bestående av $2 \times Y'_{\text{Zr}} + v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$. Totalenergien varierer både med avstanden mellom dopantionene, samt med avstanden mellom dopantionene og oksygenvakansen. Den mest stabile konfigurasjonen fås når dopantionene plasseres så langt fra hverandre som mulig, mens vakansen plasseres like langt fra begge dopantionene.

Tabell 5.5: Totalenergi for ulike, relakserte konfigurasjoner av $2 \times Y'_{\text{Zr}} + v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ i kubisk PbZrO_3 med en $2 \times 2 \times 2$ -supercelle, samt avstanden mellom de ulike defektene etter relaksering.

Konf.	$d_{Y'_{\text{Zr},1}-Y'_{\text{Zr},2}} / \text{\AA}$	$d_{Y'_{\text{Zr},1}-v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}} / \text{\AA}$	$d_{Y'_{\text{Zr},2}-v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}} / \text{\AA}$	$E^{\text{tot}} / \text{eV}$
1	4.343	4.715	4.715	-299.89
2	4.108	6.302	6.302	-298.92
3	7.314	2.415	6.278	-300.04
4	7.309	4.718	4.718	-300.38

Tabell 5.6 viser totalenergien for utvalgte konfigurasjoner for systemet bestående av $2 \times Y'_{\text{Zr}}$ og $2 \times OH_{\text{O}}^{\bullet}$. Igjen varierer totalenergien mye for de ulike konfigurasjonene. Totalenergien for de mest stabile konfigurasjonene i de ulike systemene kan igjen benyttes til beregning av hydratiseringsentalpien gjennom likning 5.34 (se tabell 5.7).

Tabell 5.6: Totalenergi for ulike, relakserte konfigurasjoner av $2 \times Y'_{Zr}$ og $2 \times OH^\bullet_O$ i kubisk $PbZrO_3$ med en $2 \times 2 \times 2$ -supercellene, samt avstanden mellom de ulike defektene etter relaksering

Konf.	$d_{Y'_{Zr}-Y'_{Zr}} / \text{\AA}$	$d_{H_1-H_2} / \text{\AA}$	$d_{Y'_{Zr,1}-H_1} / \text{\AA}$	$d_{Y'_{Zr,1}-H_2} / \text{\AA}$	$d_{Y'_{Zr,2}-H_1} / \text{\AA}$	$d_{Y'_{Zr,2}-H_2} / \text{\AA}$	$E^{\text{tot}} / \text{eV}$
1	4.288	4.935	2.515	5.951	4.090	4.916	-316.09
2	4.213	5.433	5.405	5.405	5.405	5.405	-314.41
3	7.236	4.399	4.055	5.883	4.870	2.419	-315.92
4	7.098	5.151	2.279	6.074	6.074	2.279	-314.06

Tabell 5.7: Hydratiseringsentalpi for kubisk $PbZrO_3$, beregnet ved inkludering av ladningskompenserende Y'_{Zr}

Supercellestørrelse	$\Delta H_{\text{hydr}} / \text{eV}$	$\Delta H_{\text{hydr}} / \text{kJ mol}^{-1}$
$2 \times 2 \times 2$	-1.48	-143

5.3.3 Metode 3: Isolerte punktdefekter

I denne metoden beregnes de ulike punktdefektene som inngår i hydratiseringsreaksjonen (likning 5.11) i separate systemer. Hydratiseringsentalpien er følgelig gitt av totalenergien til de ulike systemene:

$$\Delta H_{\text{hydr}} = 2E^{\text{tot}}[n(PbZrO_3H_{\frac{1}{n}}) : +1] - E^{\text{tot}}[n(PbZrO_{3-\frac{1}{n}}) : +2] - E^{\text{tot}}[n(PbZrO_3)] - \mu_{H_2O} \quad (5.35)$$

Beregning av isolerte punktdefekter resulterer i at ladningsbalansen ikke opprettholdes i de enkelte systemene. Dette løses, som tidligere beskrevet, ved introduksjon av en nøytraliserende bakgrunnsledning i supercellen, som igjen introduserer elektrostatiske vekselvirkninger med defektene. Selv om det kjemiske potensialet til elektronene elimineres fra uttrykket for hydratiseringsentalpien, gjør ikke nødvendigvis E_{SKF} (se seksjon 5.2.1) for de ulike defektene det. Dersom denne faktoren tas hensyn til i likning 5.35, er hydratiseringsentalpien gitt ved:

$$\Delta H_{\text{hydr}} = 2(E^{\text{tot}}[n(PbZrO_3H_{\frac{1}{n}}) : +1] + E_{\text{SKF}, OH^\bullet_O}) - (E^{\text{tot}}[n(PbZrO_{3-\frac{1}{n}}) : +2] + E_{\text{SKF}, v^\bullet_O}) - E^{\text{tot}}[n(PbZrO_3)] - \mu_{H_2O} \quad (5.36)$$

Ettersom de ulike defektene beregnes i separate systemer, reduseres det konfigurasjonelle problemet beskrevet for de andre metodene betraktelig. I en ikke-kubisk struktur er det allikevel en rekke unike måter å plassere en hydroksiddefekt eller

en oksygenvakans. Denne metoden ble derfor i første omgang testet på den kubiske formen av både PbZrO_3 , BaZrO_3 , SrZrO_3 og CaZrO_3 , og supercellene ble satt til $2 \times 2 \times 2$ og $3 \times 3 \times 3$ kubiske enhetsceller. Metoden ble også utprøvd på den ortorombiske lavtemperaturstrukturen av PbZrO_3 . I tillegg til hydratiseringsentalpien, ble E_{SKF} for de ulike systemene brukt som et mål på metodens validitet. For å kunne bestemme E_{SKF} må referanseatomet befinne seg i et bulkliknende område av den defekte cellen. Hvis så er tilfelle, bør verdien bestemt med referanse i de ulike atomtypene konvergere mot samme verdi med økende avstand fra defekten.

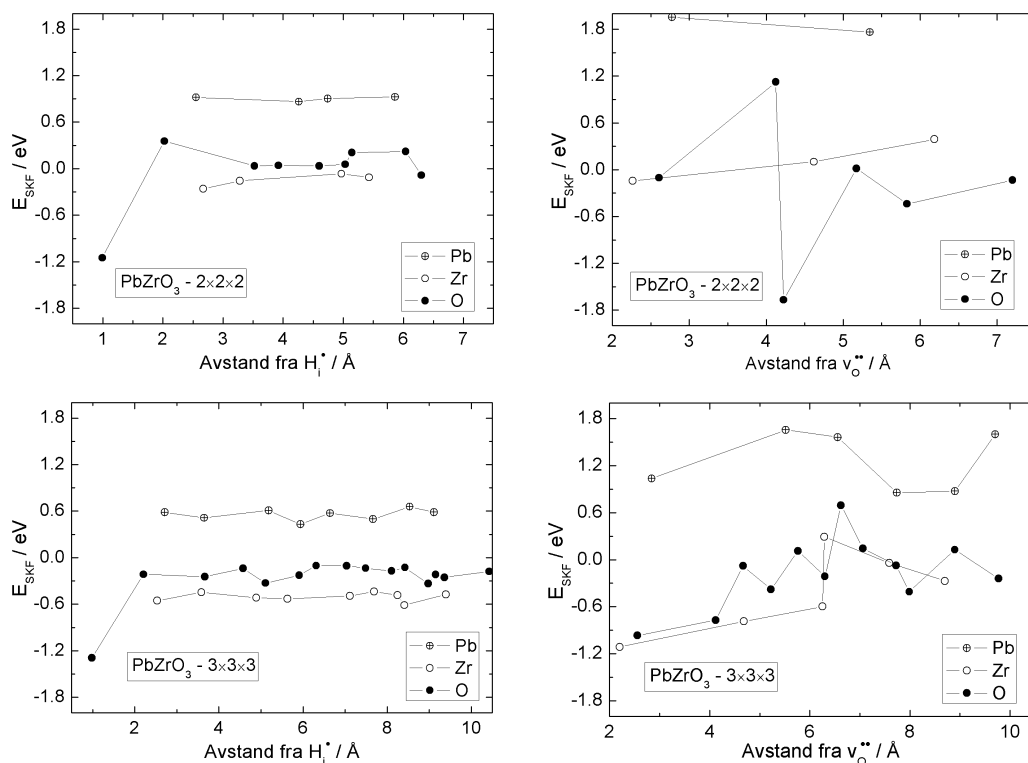
Testresultater

Figur 5.3 viser E_{SKF} for OH_\bullet og V_\bullet^\bullet i kubisk PbZrO_3 for de to supercellene. Figurene viser stor variasjon i E_{SKF} for de ulike atomtypene, selv for den største supercellen. Avviket er i tillegg større for V_\bullet^\bullet enn OH_\bullet , hvilket indikerer at V_\bullet^\bullet resulterer i større relakseringer av det omliggende gitteret enn OH_\bullet .

Tilsvarende analyse ble foretatt også for den kubiske formen av BaZrO_3 , SrZrO_3 og CaZrO_3 . Figur 5.4 viser E_{SKF} for OH_\bullet og V_\bullet^\bullet i en kubisk $3 \times 3 \times 3$ supercelle av de ulike perovskittene. E_{SKF} for CaZrO_3 og SrZrO_3 viser samme trend som for PbZrO_3 , både for OH_\bullet og V_\bullet^\bullet . Dette viser at selv atomer med stor avstand fra defektene påvirkes av relakseringen av gitteret ved introduksjon av defekter, og ikke kun den pålagte bakgrunnsladningen. For OH_\bullet i BaZrO_3 er avviket derimot minimalt, og E_{SKF} for de ulike atomtypene konvergerer mot samme verdi. For V_\bullet^\bullet er avviket noe større, men allikevel langt mindre enn for de andre perovskittene. Avviket i E_{SKF} mellom de ulike atomtypene synes å øke i retning $\text{BaZrO}_3 < \text{SrZrO}_3, \text{PbZrO}_3 < \text{CaZrO}_3$.

Variasjonen i E_{SKF} for de ikke-kubiske perovskittene vanskeliggjør en nøyaktig bestemmelse av denne verdien. Ved beregning av ΔH_{hydr} ved likning 5.36, ble E_{SKF} allikevel estimert ved å ta referanse i atomet med størst avstand fra defektene.

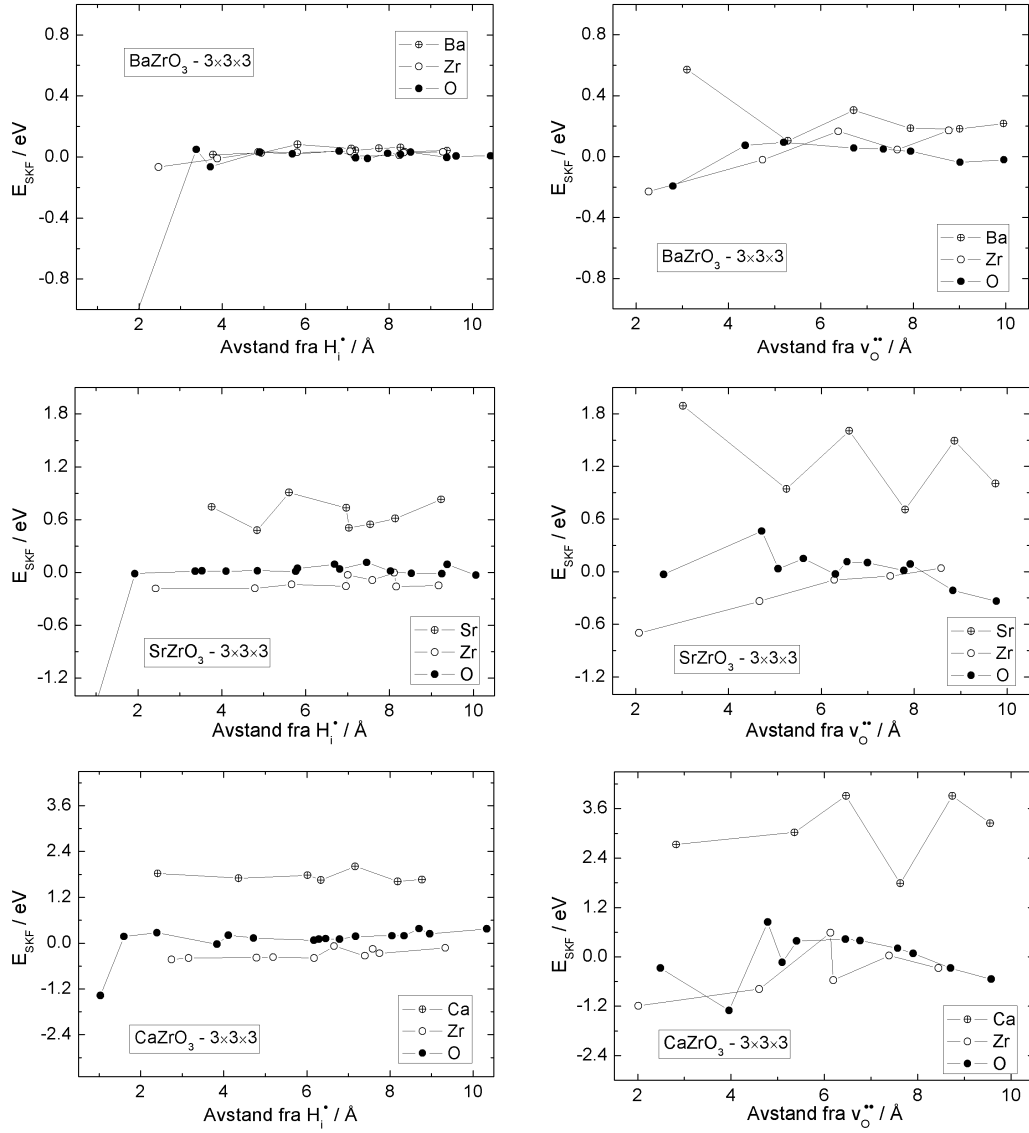
Tabell 5.8 viser ΔH_{hydr} for de ulike systemene. Av de beregnede verdiene sammenfaller kun verdiene for BaZrO_3 med de eksperimentelle verdiene oppgitt i oppgavens litteraturliste (se tabell 3.2). Både for CaZrO_3 og SrZrO_3 avviker ΔH_{hydr} markant fra de eksperimentelle verdiene, mens ΔH_{hydr} for PbZrO_3 avviker markant fra verdien oppnådd med de andre beregningsmetodene. Dersom perovskittene ordnes etter økende avvik fra eksperimentell ΔH_{hydr} (eller tidligere oppnådde verdier), fås liknende rekkefølge som for ordning etter økende avvik i E_{SKF} ; $\text{BaZrO}_3 < \text{SrZrO}_3 < \text{PbZrO}_3 < \text{CaZrO}_3$. For BaZrO_3 , SrZrO_3 og CaZrO_3 øker altså avviket med minkende A-kationradius, og igjen minkende toleranse-



Figur 5.3: E_{SKF} som funksjon av referanseatomets avstand fra defekten for OH_O^\bullet og V_O^{2+} i kubisk $PbZrO_3$ med ulike supercellestørrelser. Plottet med referanse i de ulike atomtypene.

faktor. Goldschmidts toleransefaktor, $t = (r_A + r_O)/\sqrt{2}(r_B + r_O)$, er et mål på hvor godt atomene i perovskittstrukturen 'passer' sammen. Det optimale forholdet mellom ioneradiene gir $t=1$, og tilsvarer en perfekt, kubisk struktur, mens $t<1$ resulterer i tilting av ZrO_6 -oktaedre, og økende avvik fra den kubiske strukturen [104].

Det faktum at perovskitten med lavest toleransefaktor gir det største avviket i både E_{SKF} og ΔH_{hydr} ved bruk av en perfekt kubisk struktur, indikerer at systemet gjennomgår store gitterrelaksering ved introduksjon av defekter. Med andre ord relakserer den kubiske utgangsstrukturen mot en mer gunstig, ikke-kubisk struktur ved introduksjon av defekter. Dette resulterer igjen i at systemet 'vinner' unormalt mye energi ved introduksjon av defektene. Av disse resultatene kan det konkluderes med at den kubiske formen av ikke-kubiske perovskitter ikke bør benyttes ved studier av ladede defekter.



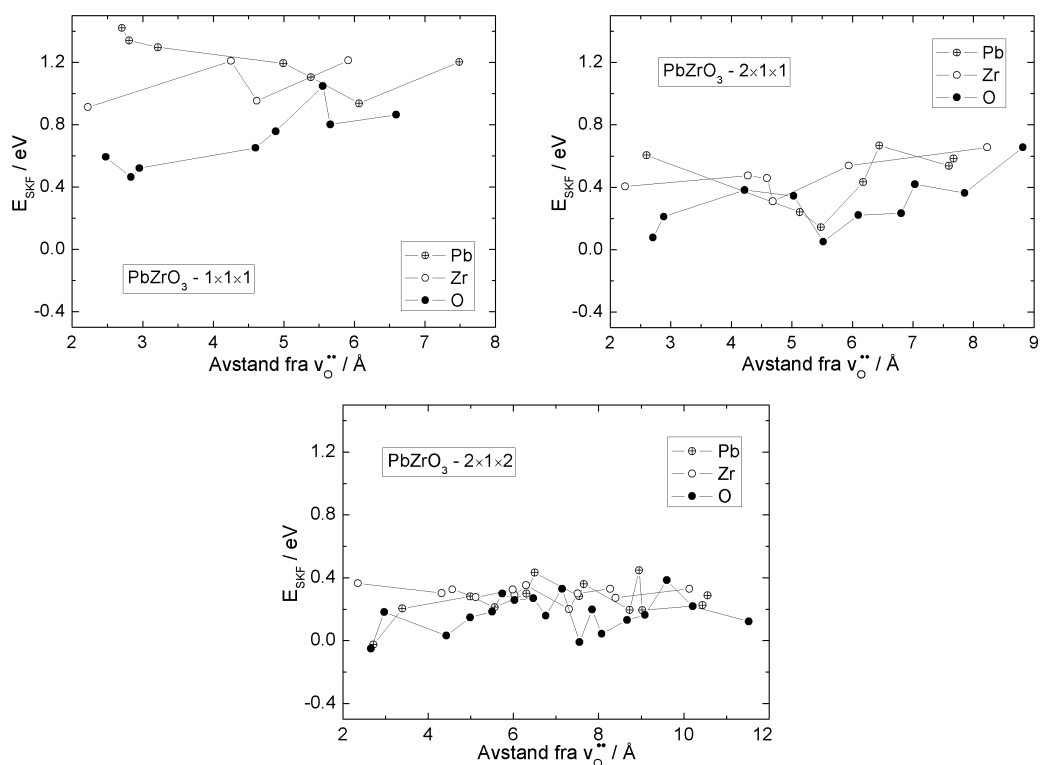
Figur 5.4: E_{SKF} som funksjon av referanseatomets avstand fra defekten for $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ og $\text{v}_\text{O}^\bullet$ i den kubiske formen av AZrO_3 -perovskittene ($A=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$), med supercellestørrelser på $3 \times 3 \times 3$ kubiske enhetsceller. Plottet med referanse i de ulike atomtypene.

Tabell 5.8: Hydratiseringsentalpier for den kubiske formen av $AZrO_3$ ($A=Pb, Ba, Sr, Ca$).

System	Supercellestørrelse	$\Delta H_{\text{hydr}} / \text{eV}$	$\Delta H_{\text{hydr}} / \text{kJ mol}^{-1}$
$PbZrO_3$	$2 \times 2 \times 2$	-3.32	-312
	$3 \times 3 \times 3$	-7.65	-736
$BaZrO_3$	$2 \times 2 \times 2$	-1.23	-119
	$3 \times 3 \times 3$	-0.68	-66
$SrZrO_3$	$2 \times 2 \times 2$	-3.72	-359
	$3 \times 3 \times 3$	-2.98	-287
$CaZrO_3$	$2 \times 2 \times 2$	-7.97	-769
	$3 \times 3 \times 3$	-16.90	-1629

Metoden ble tilslutt utprøvd på den ortorombiske lavtemperaturstrukturen av $PbZrO_3$. Ved lavere temperaturer krystalliserer $PbZrO_3$ med en ortorombisk perovskittstruktur, med en enhetscelle bestående av 40 atomer (se seksjon 3.1.1). Denne strukturen er bygd opp av fem krystallografisk forskjellige oksygenposisjoner, hvilket betyr at det finnes fem unike oksygenvakansposisjoner i strukturen. Grunnet ulik tilting mellom nærliggende ZrO_6 -oktaedere, finnes det også en rekke unike protonposisjoner. I denne delen av oppgaven ble kun én 'vilkårlig' protonposisjon og én oksygenvakansposisjon utprøvd med superceller bestående av $1 \times 1 \times 1$, $2 \times 1 \times 1$ og $2 \times 1 \times 2$ ortorombiske enhetsceller. En nærmere beskrivelse av likevektsposisjonen til de ulike defektene vil bli gitt i oppgavens resultatkapittel (se seksjon 6.1).

Figur 5.5 viser E_{SKF} for $v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ med forskjellige supercellestørrelser. Som kan sees av figurene, oppfører E_{SKF} seg relativt jevnt for alle systemene, og avvik mellom E_{SKF} med referanse i de ulike atomtypene observeres kun for den minste supercellen. For systemet bestående av $2 \times 1 \times 1$ og $2 \times 1 \times 2$ enhetsceller, konvergerer E_{SKF} for de ulike atomtypene mot samme verdi, hvilket er en god indikasjon på at atomene langt unna defekten faktisk er i et bulkliknende område av den defekte supercellen. Det kan derfor konkluderes med at superceller bestående av to eller flere ortorombiske enhetsceller bør benyttes ved studier av de isolerte punktdefektene OH_{O}^{\bullet} og $v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ i $PbZrO_3$. Tabell 5.9 viser hydratiseringsentalpien for $PbZrO_3$ ved beregning av isolerte punktdefekter med ulike supercellestørrelser. Alle verdiene er av samme størrelsesorden, og sammenfaller med verdiene beregnet med de andre metodene.



Figur 5.5: E_{SKF} som funksjon av referanseatomets avstand fra den introduserte oksygenvakansen for den ortorombiske formen av PbZrO_3 med ulike supercellestørrelser.

Tabell 5.9: Hydratiseringsentalpier for ortorombisk PbZrO_3 , beregnet ved dannelse av isolerte punktdefekter med tre ulike supercellestørrelser.

Supercellestørrelse	$\Delta H_{\text{hydr}} / \text{eV}$	$\Delta H_{\text{hydr}} / \text{kJ mol}^{-1}$
$1 \times 1 \times 1$	-1.43	-138
$2 \times 1 \times 1$	-1.15	-111
$2 \times 1 \times 2$	-0.97	-94

5.3.4 Metodevalg

De to første metodene baserer seg på ladningsbalanse i de ulike supercellene, hvilket medfører inkludering av flere defekter i samme supercelle. Dette resulterer i et stort antall mulige konfigurasjoner av de ulike defektene, spesielt for større superceller. Av den grunn må et stort antall beregninger utføres for bestemmelse

av de mest gunstige konfigurasjonene i hvert system. Konfigurasjonsproblematikken ble i tillegg forenklet ved utprøving av metodene på den perfekte, kubiske formen av PbZrO_3 . Bruk av den ortorombiske grunntilstandsstrukturen ville igjen vanskeliggjort problemet. Dette, kombinert med lange beregningstider for de ulike systemene, resulterte i at disse metodene ikke ble benyttet for de andre perovskittene i oppgaven.

Som vi har sett, resulterer inkludering av isolerte punktdefekter i den kubiske formen av ikke-kubiske perovskitter i store relaxeringer av gitteret. Systemene 'vinner' av den grunn unormalt mye energi ved dannelse av defekter, hvilket resulterer i at eksempelvis hydratiseringsentalpiene underestimeres kraftig. Videre vanskeliggjør relaxeringen av gitteret bestemmelse av E_{SKF} , og igjen det kjemiske potensialet til elektronene i de defekte cellene. Dette gjør det igjen umulig å bestemme dannelsesenergi og hydratiseringsentalpier nøyaktig. For BaZrO_3 , hvor grunntilstandsstrukturen er kubisk, er de beregnede ΔH_{hydr} derimot i overensstemmelse med eksperimentelle verdier oppgitt i oppgavens litteraturliste (se tabell 3.2). E_{SKF} oppfører seg også jevnt for de ulike atomtypene, og konvergerer mot samme verdi. Dette er også tilfelle for beregningene på den ortorombiske grunntilstandsstrukturen av PbZrO_3 . Videre har det blitt vist at de tre metodene alle gir relativt like hydratiseringsentalpier for PbZrO_3 . Ettersom beregning av isolerte punktdefekter viser seg å gi gode resultater for beregning på grunntilstandsstrukturen av de utvalgte perovskittene, ble denne metoden valgt fremfor de to andre metodene i resten av oppgaven. De resterende beregningsbaserte resultatene oppnådd i denne oppgaven presenteres i kapittel 6.

Kapittel 6

Beregningsresultater

Dette kapittelet vil ta for seg de resterende DFT-baserte beregningsresultatene oppnådd i oppgaven. Hovedmålet med denne delen av oppgaven var en teoretisk studie av hydratisering og defektkjemi i PbZrO_3 , samt hydratisering av de utvalgte AZrO_3 -perovskittene BaZrO_3 , SrZrO_3 og CaZrO_3 . Som forklart i kapittel 5, ble dette studert ved beregning av isolerte punktdefekter i ellers defektfrie materialer. Hydratiseringsentalpien for et materiale er for denne metoden gitt av totalenergien til de ulike systemene som inngår i hydratiseringsreaksjonen, henholdsvis det perfekte oksidet, og de to defektene $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ og $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$:

$$\Delta H_{\text{hydr}} = 2E^{\text{tot}}[n(\text{PbZrO}_3\text{H}_{\frac{1}{n}}) : +1] - E^{\text{tot}}[n(\text{PbZrO}_{3-\frac{1}{n}}) : +2] - E^{\text{tot}}[n(\text{PbZrO}_3)] - \mu_{\text{H}_2\text{O}} \quad (6.1)$$

For PbZrO_3 var i tillegg en nærmere studie av oksygen- og kationvakanser i ulike ladningstilstander ønskelig. Dannelsesenergiene for de ulike defektene bestemmes ut fra likning 5.6, 5.7, 5.8 og 5.10).

Ettersom den perfekte grunntilstandsstrukturen av de ulike materialene er utgangspunktet for alle beregninger, er det i første omgang viktig å undersøke at disse gjengis tilfredsstillende av den valgte beregningsmetoden.

6.1 Defektkjemi og hydratisering av PbZrO_3

I første omgang ble den ortorombiske grunntilstandsstrukturen til PbZrO_3 [35] studert. Den kubiske høytemperaturstrukturen [38] ble også konvertert for sammenlikningens skyld. Tabell 6.1 viser de eksperimentelle og beregnede gitterkonstantene for kubisk og ortorombisk PbZrO_3 . Dette viser at gitterkonstantene overestimeres med under 2%, hvilket er tilsvarende avviket rapportert i studier av liknende systemer ved bruk av GGA [82]. Dannelsesenergien for PbZrO_3 fra de bi-

nære oksidene PbO og ZrO_2 ble beregnet ut fra totalenergien til de ulike systemene (likning 5.25). Dette ble gjort ved at totalenergiene for den monokline strukturen av ZrO_2 (P121/C1 [105]), den tetragonale strukturen av PbO (P4/nmms [106]), samt den ortorombiske strukturen av PbZrO_3 ble konverget med hensyn på E_{cut} og \vec{k} -punktstetthet (innenfor 1 meV). Tabell 6.2 viser totalenergien per formelenhet for de konvergente systemene. Dette gir en dannelsesenergi for PbZrO_3 fra de binære oksidene på $\Delta E_{\text{PbZrO}_3}^{\text{f}} = -0.981$ eV per formelenhet, hvilket stemmer dårlig med den eksperimentelle dannelsesentalpien oppgitt i oppgavens litteraturredel ($\Delta H_{\text{ox}}^{\text{f}} \approx 0$ eV [46, 47]). Ved nærmere undersøkelser viste avviket seg å være en konsekvens av dårlig representasjon av grunntilstanden til PbO ved den valgte beregningsmetoden. Mer bestemt overestimeres c-aksen i PbO med opptil 40% med den valgte metoden, hvilket er langt over det akseptable avviket på 1-2%. Følgelig kan det konkluderes med at både den ortorombiske og kubiske fasen av PbZrO_3 i seg selv gjengis godt av den valgte metoden. Avviket for PbO påvirker derimot blant annet dannelsesenergien for PbZrO_3 , som igjen påvirker dannelsesenergiene for kationvakanser i PbZrO_3 (se seksjon 6.1.3). Ut fra totalenergiene til de to modifikasjonene av PbZrO_3 , sees det at den ortorombiske fasen er stabilisert med 0.286 eV per formelenhet i forhold til den kubiske fasen, hvilket er i overensstemmelse med verdien på 0.274 eV beregnet av Singh [107].

Tabell 6.1: Sammenlikning av eksperimentelle og teoretiske gitterkonstanter for ortorombisk [35] og kubisk [38] PbZrO_3 .

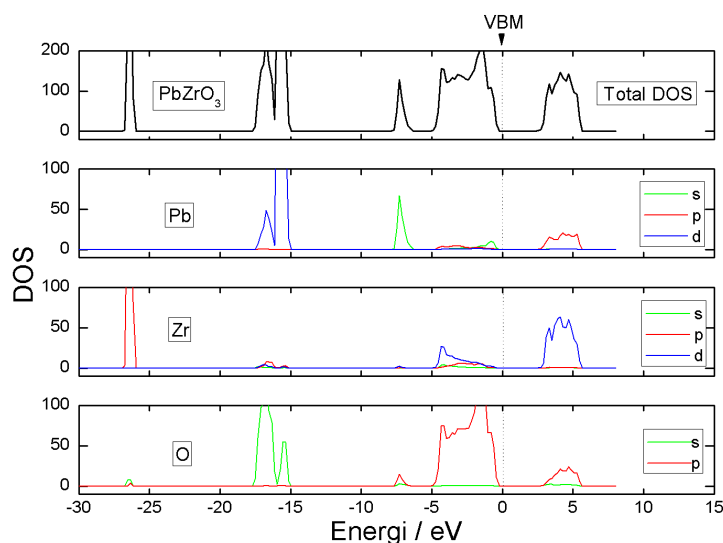
		Eksperimentelt / Å	DFT-GGA / Å	Avvik
Ortorombisk	a	5.884	6.003	2.0%
	b	11.787	11.960	1.0%
	c	8.231	8.322	1.1%
Kubisk	a	4.1614	4.2124	1.2%

Tabell 6.2: Totalenergi per formelenhet for de konvergente romtemperaturstrukturene av PbO, ZrO_2 og PbZrO_3 .

System	E^{tot} / eV per f.e.
PbO	-9.867
ZrO_2	-28.543
PbZrO_3 (<i>Pbam</i>)	-39.391
PbZrO_3 (<i>Pm-3m</i>)	-39.105

Videre forventes det at introduksjon av protoner i strukturen og dannelse

av vakanser vil endre materialets elektroniske egenskaper. Av den grunn ble den elektroniske strukturen til perfekt PbZrO_3 studert. Figur 6.1 viser den totale tilstandstettheten (DOS), samt den partielle tilstandstettheten for de ulike atomtypene i perfekt, ortorombisk PbZrO_3 . Av figuren fremgår det at valensbåndet hovedsakelig består av O 2p-orbitaler, med et lite bidrag fra Zr 4d- og Pb 6s-orbitaler. Zr-toppen ved bunnen av valensbåndet viser hybridisering mellom Zr 4d- og O 2p-orbitalene. Ledningsbåndet består hovedsakelig av Pb 6p- og Zr 4d-orbitaler, samt et lite bidrag fra O 2p-orbitaler. Toppen rett under valensbåndet (-7.5 eV) består hovedsakelig av Pb 6s- og O 2p-orbitaler, og viser hybridisering mellom disse. Videre sees det at det elektroniske båndgapet er rundt 2.5 eV. Dette ble dog beregnet til å være 3.0 eV for en $2 \times 1 \times 2$ supercelle (160-atomer) ved hjelp av metoden beskrevet i seksjon 5.2.1. Dette båndgapet avviker noe fra det eksperimentelle båndgapet på 3.7 eV [108], og er som tidligere beskrevet et kjent problem ved tradisjonell DFT. Videre observeres at den beregnede tilstandstettheten omkring båndgapet, utenom størrelsen på båndgapet, er i overensstemmelse med tilstandstettheter beregnet av Singh [107] ved bruk av LDA, samt av Piskunov et al. [109] ved bruk av hybridfunksjonalen B3PW.



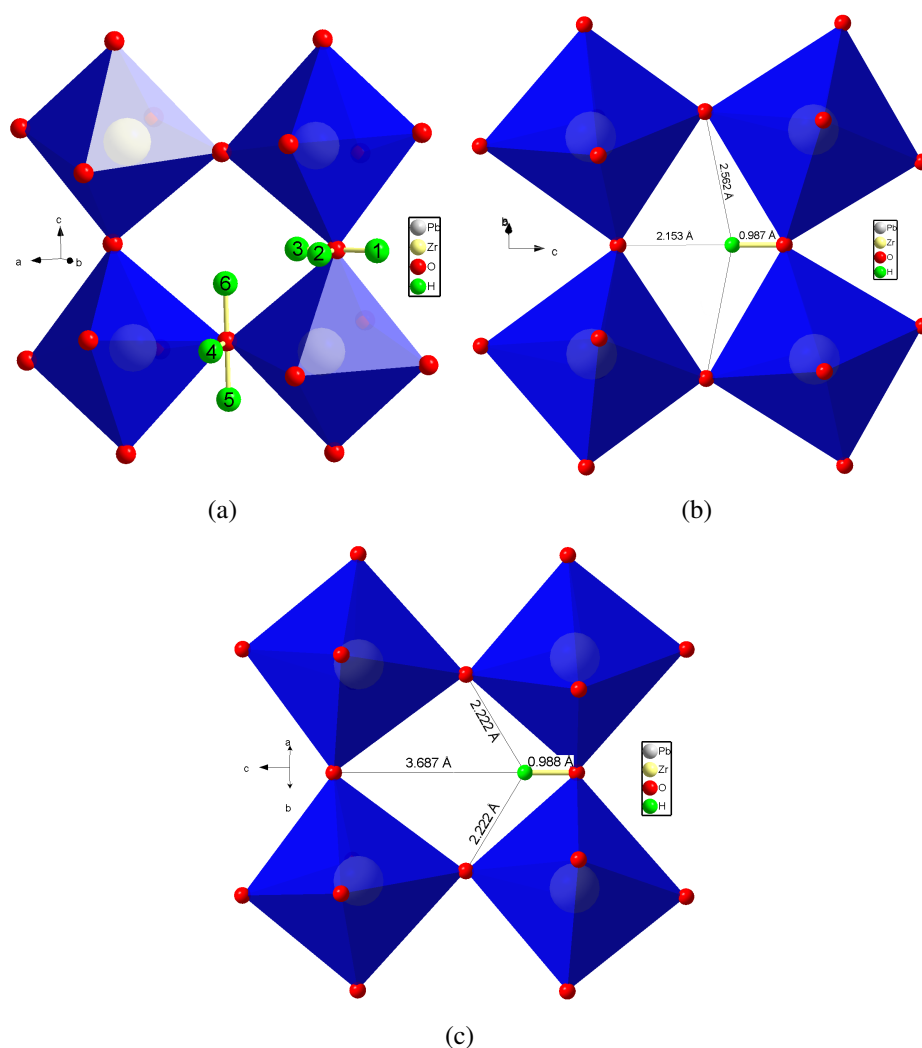
Figur 6.1: Beregnet total og partiell elektronisk tilstandstetthet (DOS) for perfekt, ortorombisk PbZrO_3 . Energien til de høyeste okkuperte tilstandene (VBM) er indikert med en stiplet linje, og er justert til 0 eV.

6.1.1 Hydrogendefekter

I denne seksjonen vil egenskapene til isolerte hydrogendefekter i ellers defektfri PbZrO_3 bli studert nærmere. Som nevnt i seksjon 5.2 og 5.3, bør det benyttes relativt store superceller ved studier av isolerte punktdefekter. Det ble derfor benyttet to ulike supercellestørrelser i denne delen av oppgaven. I første omgang ble en rekke ulike protonposisjoner studert i en supercelle bestående av $2 \times 1 \times 1$ enhetsceller, før energiene for en utvalgt konfigurasjon ble beregnet i en supercelle bestående av $2 \times 1 \times 2$ enhetsceller. Disse supercellene består av henholdsvis 16 og 32 formelenheter PbZrO_3 , hvilket gir effektive defektkonsentrasjoner, c , på $1/16$ og $1/32$.

I den ortorombiske strukturen til PbZrO_3 finnes det et stort antall unike protonposisjoner. Som vist i oppgavens litteraturoversikt, viser de fleste studier at hydrogen i form av protoner i ABO_3 -perovskitter, er lokalisert i planet vinkelrett på Zr-O-Zr-linjen mellom to nærliggende BO_6 -oktaedre [77, 79, 11]. Dette begrenser antall mulige protonposisjoner noe, men grunnet ulik tilting mellom de ulike oktaedrene, finnes det fortsatt et stort antall unike protonposisjoner. Enkelte studier har også rapportert stabile protonposisjoner innad i BO_6 -oktaedre [57, 7]. Av den grunn ble seks 'normale' protonposisjoner (tilsvarende posisjonene vist av Hempelmann [77]), samt én posisjon innad i et ZrO_6 -oktaeder (tilsvarende posisjonen foreslått for PZT av Aggarwal et al. [7]) utprøvd i denne oppgaven. De seks 'normale' protonposisjonene ble valgt ut fra tiltiltingsvinkelen mellom de to nærliggende ZrO_6 -oktaedrene, og er vist i figur 6.2a (før relaxering). Dannelsesenergien for $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ i de ulike posisjonene, samt O-H-avstanden etter relaxering er vist i tabell 6.3. Som vist i tabellen, gir protonposisjoner mellom oktaedre med størst tiltingsvinkel de laveste dannelsesenergiene. Dannelsesenergiene varierer derimot relativt lite for de ulike posisjonene. Figur 6.2b og 6.2c viser de to ytterpunktene (konf. 2 og 3) etter relaxering av strukturen. I begge tilfellene opptar protonet en posisjon i planet normalt på Zr-O-Zr-linjen mellom de to nærliggende ZrO_6 -oktaedre. Posisjoner mellom oktaedre med stor tiltingsvinkel gir en noe kortere O—H-binding (hydrogenbinding), hvilket stabiliserer disse posisjonene. Protonposisjonen innad i ZrO_6 -oktaederet resulterte derimot i lang relaxeringstid, og endte til slutt i en posisjon utenfor oktaederet, tilsvarende de viste posisjonene. Følgelig er protonposisjonene i PbZrO_3 tilsvarende modellen foreslått av Hempelmann et al. [77], og senere vist i teoretiske studier av SrZrO_3 [79] og BaZrO_3 [11]. Posisjonene avviker derimot fra posisjonene foreslått i PZT av Aggarwal et al. [7].

For å studere protonets innvirkning på materialet nærmere, ble den elektroniske



Figur 6.2: a) Ulike protonposisjoner i PbZrO_3 i en $2 \times 1 \times 1$ -supercelle ($c=1/16$) før relaksering. b) Konf. 2 etter relaksering. c) Konf. 3 etter relaksering. Strukturen har blitt kraftig forenklet for å øke lesbarheten.

tilstandstettheten til PbZrO_3 med en $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ -defekt i konf. 2 i den største supercellen ($2 \times 1 \times 2$) beregnet (se figur 6.3). Figuren viser den totale tilstandstettheten for systemet, samt den partielle tilstandstettheten for de ulike atomtypene. Ettersom protonet befinner seg i en posisjon innad i elektronskyen til et oksygenion¹, bør den elektroniske tilstandstettheten for dette oksygenatomet være signifikant forskjellig fra tilstandstettheten for de andre oksygenatomene i strukturen. Den par-

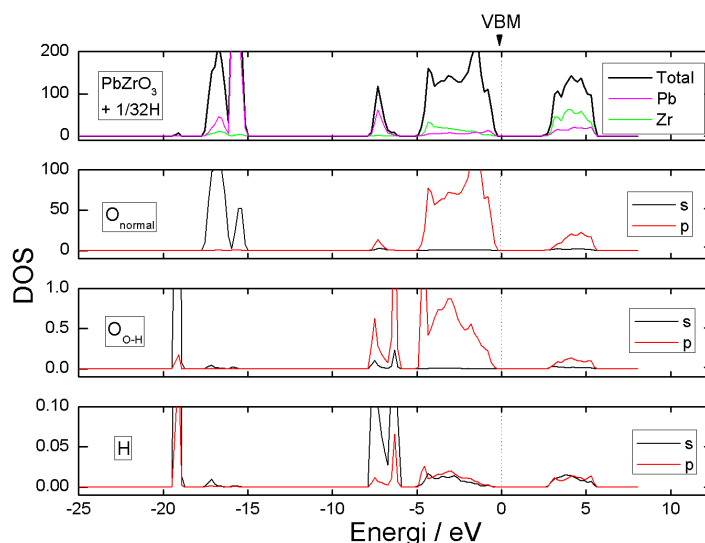
¹Den ioniske radiusen til oksygen er ca. 1.4 Å, mens O-H-bindingslengdene er rundt 1 Å.

Tabell 6.3: Dannelsesenergier og bindingslengder for $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ i ulike posisjoner i ellers defektfri PbZrO_3 i likevekt med $\text{H}_2(\text{g})$. Verdiene er beregnet med $2 \times 1 \times 1$ -($c=1/16$) og $2 \times 1 \times 2$ -superceller ($c=1/32$) og $\mu_e = \epsilon_{\text{VBM}}$.

Konf	c=1/16		c=1/32	
	$\Delta E_{\text{OH}_\text{O}^\bullet}^f / \text{eV}$	$d_{\text{O-H}} / \text{\AA}$	$\Delta E_{\text{OH}_\text{O}^\bullet}^f / \text{eV}$	$d_{\text{O-H}} / \text{\AA}$
1	-1.24	0.994		
2	-1.32	0.987	-1.32	0.985
3	-1.15	0.988		
4	-1.25	0.982		
5	-1.24	0.984		
6	-1.32	0.984		

tielle tilstandstettheten for oksygenatomet nærmest protonet (altså oksygenatomet i $\text{OH}_\text{O}^\bullet$) ble derfor skilt fra tilstandstettheten for resten av oksygenatomene. Dette viser at protonet introduserer markerte tilstander ved -20, -7.5 og -6 eV, samt mindre markerte tilstander i valensbåndet og ledningsbåndet. De markerte tilstandene under valensbåndet overlapper med 2s- og 2p-orbitalene til oksygenatomet nærmest protonet, hvilket bekrefter at hydrogendefekten i denne ladningstilstanden faktisk er bundet til et oksygenion i form av en hydroksiddefekt. Tilstandene over valensbåndet fremkommer også over bunnen av det beregnede ledningsbåndet (LBM). Det kan derfor forventes at addisjon av et elektron for dannelsen av en nøytral hydrogendefekt i denne posisjonen, vil resultere i at elektronet relakserer til bunnen av ledningsbåndet.

Hydroksiddefekter i andre ladningstilstander ble studert nærmere ved å legge til ett og to elektroner i det relakserte systemet, med påfølgende relaksering. Dette svarer altså til defektene $\text{OH}_\text{O}^\times$ og OH_O' . Ettersom det antas at et negativt hydrogenion ikke vil være stabilt i en O-H-binding, ble en konfigurasjon med hydrogen i en interstitiell posisjon nær et Pb-atom også utprøvd for den negative hydrogendefekten. Dette svarer til et interstitielt hydridion, H_i' . Dannelsesenergiene for de ulike hydrogendefektene (for $\mu_e = \epsilon_{\text{VBM}}$) er gitt i tabell 6.4. Ettersom både nøytralt og negativt hydrogen resulterer i okkuperte tilstander med ledningsbåndskarakter, har dannelsesenergiene blitt justert tilsvarende båndgapsfeilen (se seksjon 5.2.1). Ettersom dannelsesenergien for ladede defekter avhenger av den faktiske posisjonen til ferminivået i materialet, ble dannelsesenergien for de ulike defektene plottet for alle ferminivåposisjoner innenfor det eksperimentelle båndgapet (se figur 6.4). Figuren viser at $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ har den laveste dannelsesenergien, og vil følgelig være den mest stabile hydrogendefekten for alle ferminivåposisjoner i PbZrO_3 . Den nega-



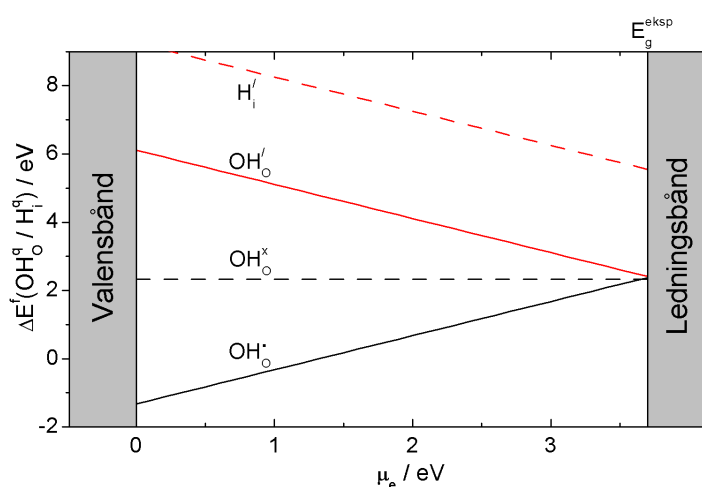
Figur 6.3: Beregnet total og partiell elektronisk tilstandstetthet for PbZrO_3 med en hydroksiddefekt i ladningstilstand +1 ($\text{OH}_\text{O}^\bullet$) i en $2 \times 1 \times 2$ -supercelle ($c=1/32$). Den partielle tilstandstettheten for oksygenatomet nærmest protonet ($\text{O}_{\text{O-H}}$) har blitt skilt fra tilstandstettheten for resten av oksygenatomene (O_{normal}).

tive hydrogendefekten er mindre stabil i en interstitiell posisjon nær et Pb-atom enn nær et O-atom, i motsetning til hva som kan forventes intuitivt. Av den grunn ble beregning av nøytrale og negative hydrogendefekter i denne posisjonen utelatt. Ettersom kun én interstitiell posisjon ble utprøvd, er det mulig det finnes mer gunstige interstitielle posisjoner for negative hydrogendefekter i PbZrO_3 . Disse resultatene indikerer at hydrogen vil oppføre seg som en grunn donor i PbZrO_3 . Dette er i samsvar med beregningene av Xiong og Robertson [63], hvor det ble vist at nøytralt hydrogen introduserte et donornivå over bunnen av ledningsbåndet i PbZrO_3 . Hydrogens oppførsel i PbZrO_3 er følgelig tilsvarende oppførselen vist i ZnO [9], SrZrO_3 [80] og BaZrO_3 [11].

I figur 6.5 er den partielle tilstandstettheten til de ulike hydrogendefektene sammenliknet med den totale tilstandstettheten for PbZrO_3 i området rundt båndgapet. Dette viser at hydroksiddefektene i ladningstilstand 0 og -1 gir svært like tilstander som den normale $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ -defekten. Dette indikerer at de ekstra elektronene som ble lagt til i disse systemene relakserer til ledningsbåndet (Zr 4d-orbitaler), og at defektene eksisterer som normale $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ -defekter og ikke $\text{OH}_\text{O}^\times$ eller OH_O' . Tilstandene til H_i^+ avviker derimot markant fra tilstandene til de tre hydroksiddefektene. Blant annet faller tilstandene ved -6 eV bort, mens

Tabell 6.4: Dannelsesenergi og avstand til nærmeste oksygenatom for OH_O^q og H_i^q i ellers defektfri PbZrO_3 i likevekt med $\text{H}_2(\text{g})$. Verdiene er beregnet med en $2 \times 1 \times 2$ -supercelle ($c=1/32$) og $\mu_e = \epsilon_{\text{VBM}}$.

Defekt	$\Delta E_{\text{def}}^f / \text{eV}$	$d_{\text{O-H}}$
$\text{OH}_\text{O}^\bullet$	-1.32	0.985
$\text{OH}_\text{O}^\times$	2.33	0.985
OH_O'	6.11	0.985
H_i'	9.25	2.271

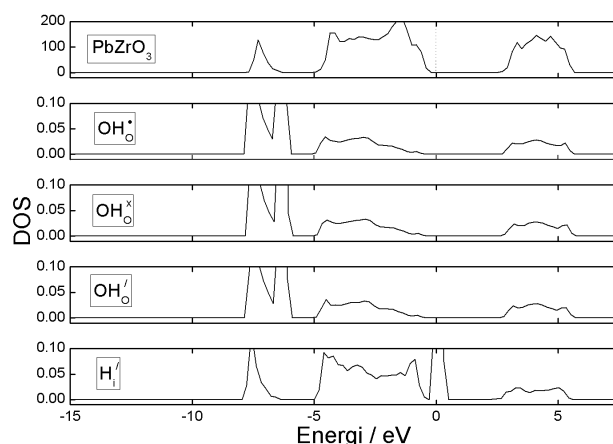


Figur 6.4: Dannelsesenergi for ulike hydrogendefekter i ulike ladningstilstander som funksjon av ferminivået i PbZrO_3 med en $2 \times 1 \times 2$ -supercelle ($c=1/32$). Dannelsesenergien for defekter med okkuperte donortilstander har blitt justert med hensyn på det eksperimentelle båndgapet.

nye tilstander i valensbåndet og under ledningsbåndet fremkommer. Tilstandene ved -6 eV er fortsatt markerte, og sammenfaller med tilstandene som skyldes Pb 6s-orbitalene i perfekt PbZrO_3 (se figur 6.1). Dette indikerer at den negative hydrogendefekten på en interstitiell posisjon nær et Pb-atom faktisk eksisterer som H_i' , hvis orbitaler i hovedsak overlapper med Pb-orbitaler.

6.1.2 Oksygenvakanser

Den ortorombiske PbZrO_3 -strukturen er bygd opp av fem krystallografisk forskjellige oksygenposisjoner (se seksjon 3.1.1). Av den grunn ble dannelsesenergi av oksygenvakanser i de ulike posisjonene først undersøkt. I tabell 6.5 er dannelsesener-



Figur 6.5: Beregnet partiell elektronisk tilstandstetthet for PbZrO_3 med hydroksiddefekter i ulike ladningstilstander, samt et interstitielt hydridion i en $2 \times 1 \times 2$ -supercelle ($c=1/32$), sammenliknet med den totale tilstandstettheten for perfekt PbZrO_3 .

gien for oksygenvakanser i de fem oksygenposisjonene vist for tre supercellestørrelser ($1 \times 1 \times 1$, $2 \times 1 \times 1$ og $2 \times 1 \times 2$). Av tabellen fremgår det at dannelsesenergiene varierer relativt mye for den minste supercellen. Dette ble diskutert nærmere i seksjon 5.3.3, og resultatene for denne supercellen er underlagt noe usikkerhet. Grunnet begrensede regneressurser, ble dannelsesenergiene for den minste supercellen allikevel brukt som en indikasjon på de mest stabile vakansposisjonene. Oksygenvakansene har lavest dannelsesenergi i en 8i-posisjon i de to største supercellene, og dannelsesenergien for denne posisjonen endres noe selv mellom de to største cellene. Dette er et tegn på at dannelsesenergien ikke er fullstendig konvergent med hensyn på supercellestørrelsen, og at større superceller burde vært benyttet for nøyaktig bestemmelse av dannelsesenergien.

Videre ble også de andre ladningstilstandene, v_{O}^{\bullet} og v_{O}^{\times} , studert i en 8i-posisjon (se tabell 6.6). Ettersom v_{O}^{\bullet} og v_{O}^{\times} begge har okkuperte tilstander med ledningsbåndskarakter, ble dannelsesenergiene justert med hensyn på det eksperimentelle båndgapet. De beregnede dannelsesenergiene for oksygenvakanser i de ulike ladningstilstandene er av tilsvarende størrelse som verdier beregnet for BaZrO_3 av Sundell et al. [82] ($\Delta E_{v_{\text{O}}^{\bullet}}^f = 1.21$ eV og $\Delta E_{v_{\text{O}}^{\times}}^f = 6.55$ eV). For kubisk PbZrO_3 oppgir Piskunov et al. [109] $\Delta E_{v_{\text{O}}^{\times}}^f = 7.25$ eV. Det bør her nevnes at det i sistnevnte studie er brukt hybridfunksjonalen B3PW, som er vist å representere elektroniske og geometriske strukturer bedre enn eksempelvis LDA og GGA.

Tabell 6.5: Dannelsesenergier for $v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ i de fem ulike oksygenposisjonene i ellers defektfri PbZrO_3 i likevekt med $\text{O}_2(\text{g})$. Verdiene er beregnet med supercellestørrelser lik $1 \times 1 \times 1$ ($c=1/8$), $2 \times 1 \times 1$ ($c=1/16$) og $2 \times 1 \times 2$ ($c=1/32$) ortorombiske enhetsceller og $\mu_e = \epsilon_{\text{VBM}}$.

Oksygenposisjon	$\Delta E_{v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}^f / \text{eV}$		
	$c = 1/8$	$c = 1/16$	$c = 1/32$
4g	1.46	1.04	0.85
4h	1.40	-	-
8i	0.41	0.83	0.65
4f	0.61	-	-
4e	0.21	1.25	-

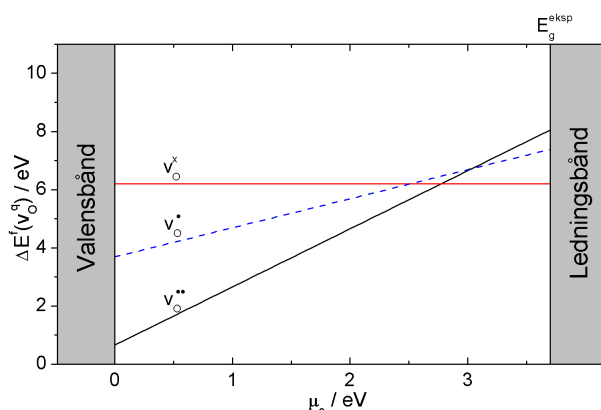
Tabell 6.6: Sammenlikning av dannelsesenergier for v_{O}^q i de tre ladningstilstandene +2, +1 og 0 i ellers defektfri PbZrO_3 i likevekt med $\text{O}_2(\text{g})$. Verdiene er beregnet med en $2 \times 1 \times 2$ -supercelle ($c=1/32$) og $\mu_e = \epsilon_{\text{VBM}}$.

Defekt	$\Delta E_{v_{\text{O}}^q}^f / \text{eV}$
$v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$	0.65
v_{O}^{\bullet}	3.69
v_{O}^{\times}	6.20

Figur 6.6 viser dannelsesenergien for oksygenvakanser i de ulike ladningstilstandene for alle ferminivåposisjoner innenfor det eksperimentelle båndgapet. Av figuren fremgår det at $v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ har den laveste dannelsesenergien for ferminivåposisjoner under ca. $\mu_e = 2.8 \text{ eV}$. Over dette nivået har v_{O}^{\times} den laveste dannelsesenergien, og er følgelig den mest stabile defekten. Basert på disse resultatene, kan det forventes at $v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ vil være den dominerende ladningstilstanden for oksygenvakanser i PbZrO_3 med p-type karakter, mens v_{O}^{\times} vil dominere dersom materialet har n-type karakter. Med andre ord kan det forventes signifikant assosiasjon mellom oksygenvakanser og elektroner i n-type PbZrO_3 :



Dette er tilsvarende som oppførselen for oksygenvakanser i BaZrO_3 vist av Sundell et al. [82].



Figur 6.6: Dannelsesenergi for oksygenvakanser i ulike ladningstilstander i en 8i-posisjon i PbZrO_3 med en $2 \times 1 \times 2$ -supercelle ($c=1/32$). Verdiene for v_O^\bullet og v_O^x har blitt justert med hensyn på det eksperimentelle båndgapet.

6.1.3 Kationvakanser

I siste omgang ble dannelse av vakanser i de to kationundergitrene i PbZrO_3 studert. Disse beregningene resulterte i svært lange konvergenstider. Av den grunn ble krefter på alle atomer konverget innenfor 0.02 eV/\AA i disse beregningene (i motsetning til $<0.01 \text{ eV/\AA}$ i resten av oppgaven). Den ortorombiske strukturen inneholder to krystallografisk ulike Pb-posisjoner, mens alle Zr-posisjoner er identiske (se seksjon 3.1.1). Av den grunn ble dannelsesenergien for Pb-vakanser i de to posisjonene først beregnet i en $2 \times 1 \times 1$ -supercelle (se tabell 6.7). Dannelsesenergiene er beregnet for $\mu_e = \epsilon_{\text{VBM}}$, samt for de to termodynamiske grensene for μ_{Pb} , henholdsvis Pb-rik og Zr-rik grense (se seksjon 5.2.2). Av tabellen fremgår det at de beregnede dannelsesenergiene er tilnærmet identiske for de to posisjonene.

Videre ble dannelsesenergien for Pb- og Zr-vakanser i ulike ladningstilstander beregnet i den største supercellen (se tabell 6.8). Dannelsesenergiene er beregnet for de to termodynamiske grensene for μ_{Pb} og μ_{Zr} , henholdsvis Pb-rik og Zr-rik grense. Som nevnt tidligere, avhenger dannelsesenergien for ladede defekter av den faktiske posisjonene til ferminivået i materialet. Figur 6.7 viser dannelsesenergien for Pb- og Zr-vakansene fra tabell 6.8 for alle ferminivåposisjoner innenfor det eksperimentelle båndgapet.

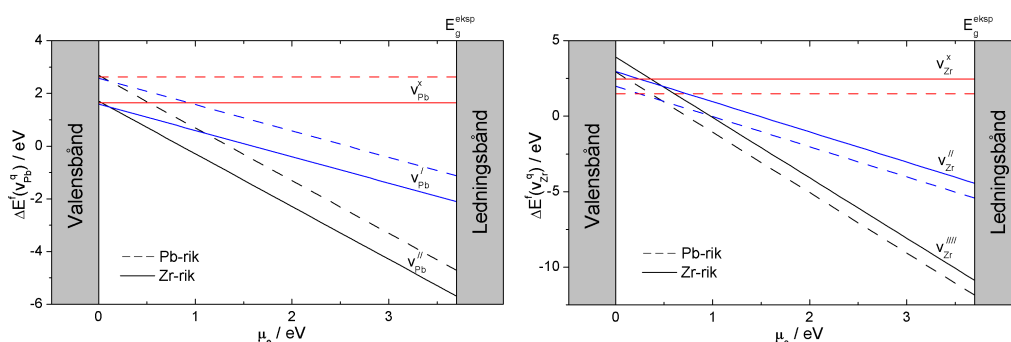
Av resultatene fremgår det at Pb-vakanser generelt har lavere dannelsesenergi under Zr-rike betingelser, mens Zr-vakanser dannes lettere under Pb-rike betingelser.

Tabell 6.7: Dannelsesenergier for $v_{\text{Pb}}^{\text{II}}$ i de ulike Pb-posisjonene i ellers defektfri PbZrO_3 i likevekt med henholdsvis PbO(s) (Pb-rik) og $\text{ZrO}_2(\text{s})$ (Zr-rik). Verdiene er beregnet med $2 \times 1 \times 1$ ($c=1/16$) og $2 \times 1 \times 2$ -superceller ($c=1/32$) og $\mu_e = \epsilon_{\text{VBM}}$.

Posisjon	$\Delta E_{v_{\text{Pb}}^{\text{II}}}^{\text{f}} / \text{eV}$			
	$c = 1/16$		$c = 1/32$	
	Pb-rik	Zr-rik	Pb-rik	Zr-rik
4g	2.91	1.93	2.69	1.71
4h	2.90	1.92	-	-

Tabell 6.8: Dannelsesenergier for v_{Pb}^{q} og v_{Zr}^{q} i ulike ladningstilstander i ellers defektfri PbZrO_3 . Verdiene er beregnet med en $2 \times 1 \times 2$ -supercelle ($c=1/32$) og $\mu_e = \epsilon_{\text{VBM}}$.

Defekt	$\Delta E_{\text{def}}^{\text{f}} / \text{eV}$	
	Pb-rik	Zr-rik
$v_{\text{Pb}}^{\text{II}}$	2.69	1.71
v_{Pb}^{I}	2.58	1.60
v_{Pb}^{X}	2.63	1.64
$v_{\text{Zr}}^{\text{III}}$	2.94	3.92
$v_{\text{Zr}}^{\text{II}}$	1.98	2.96
v_{Zr}^{X}	1.48	2.46



Figur 6.7: Dannelsesenergier for v_{Pb}^{q} og v_{Zr}^{q} i ulike ladningstilstander i ellers defektfri PbZrO_3 , som funksjon av ferminivået innenfor det eksperimentelle båndgapet. Verdiene er beregnet med $2 \times 1 \times 2$ -superceller ($c=1/32$), og er vist for de to termodynamiske grensene for μ_{Pb} og μ_{Zr} , henholdsvis Pb-rik og Zr-rik grense.

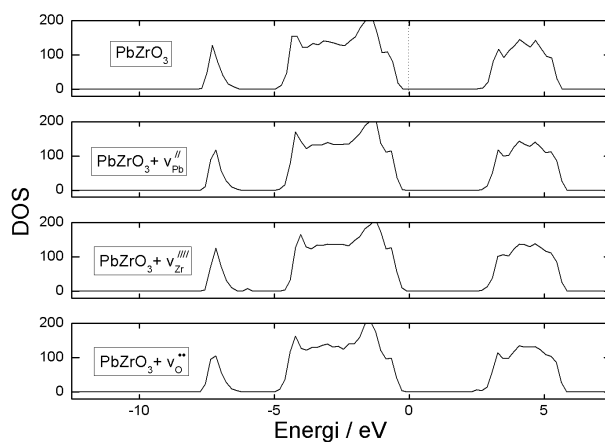
I denne sammenheng bør usikkerheten i beregningene på PbO nevnes på nytt. Det ble tidligere vist at den beregnede dannelsesenergien for PbZrO_3 fra de binære oksidene underestimeres kraftig, grunnet dårlig gjengivelse av grunntilstanden av PbO i beregningene. Dette påvirker igjen dannelsesenergiene for kationvakansene, ettersom disse avhenger av det kjemiske potensialet til de ulike komponentene, som igjen avhenger av dannelsesenergien for PbZrO_3 (se seksjon 5.2.2). Korrekt representasjonen av PbO, og en beregnet dannelsesenergi for PbZrO_3 nær 0 eV (men negativ), ville resultert i en økning i μ_{Pb} og en reduksjon i μ_{Zr} på den Pb-rike grensen. Dette ville igjen resultert i lavere dannelsesenergi for v_{Pb}^q og høyere for v_{Zr}^q på den Pb-rike grensen. Sagt med andre ord: etter hvert som dannelsesenergien for PbZrO_3 nærmer seg null, blir det like lett å danne kationvakanser under Pb- og Zr-rike betingelser. Oppsummert er usikkerheten i dannelsesenergiene minst under Zr-rike betingelser. Dersom dannelsesenergien for PbZrO_3 derimot hadde vært positiv, som indikert i litteraturen, forverres problemet betraktelig. I dette tilfellet blir dannelsesenergiene for kationvakanser i PbZrO_3 urealistiske, ettersom det ternære oksidet i realiteten eksisterer som de binære oksidene.

Forholdet mellom dannelsesenergiene for kationvakansene i de ulike ladningstilstandene påvirkes ikke av usikkerheten i de kjemiske potensialene. Av de presenterte resultatene fremgår det at $v_{\text{Pb}}^{''}$ har den laveste dannelsesenergien for alle ferminivåposisjoner over ca. 0.2 eV, og vil følgelig være den mest stabile ladningstilstanden for Pb-vakanser i PbZrO_3 . Kun ved de laveste ferminivåposisjonene har v_{Pb}^{\times} og $v_{\text{Pb}}^{'}$ noe lavere dannelsesenergi. For Zr-vakanser har $v_{\text{Zr}}^{''}$ og v_{Zr}^{\times} lavere dannelsesenergi enn $v_{\text{Zr}}^{''''}$ frem til ferminivåposisjoner rundt 0.5 eV. For alle ferminivåposisjoner over 0.5 eV vil $v_{\text{Zr}}^{''''}$ være det mest stabile speciet. Basert på disse resultatene kan det forventes signifikant assosiasjon mellom elektronhull og de ulike kationvakansene ved lave ferminivåposisjoner i PbZrO_3 .

I siste omgang ble den totale elektroniske tilstandstettheten for PbZrO_3 med fullstendig ioniserte Pb-, Zr- og O-vakanser sammenliknet med perfekt PbZrO_3 (se figur 6.8). Dette viser at introduksjon av fullstendig ioniserte Pb- og Zr- vakanser resulterer i tilstander nær toppen av valensbåndet, mens oksygenvakanser introduserer tilstander under bunnen av ledningsbåndet.

6.1.4 Hydratisering

I de tidligere seksjonene ble det indikert at interstitielt hydrogen alltid vil opptre som $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ -defekter i PbZrO_3 . Videre ble dannelsesenergien for $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ - og $v_\text{O}^{\bullet\bullet}$ -defekter i likevektsposisjonene bestemt. Ut fra totalenergien til disse defektene, kan nå hydratiseringsentalpien, ΔH_{hydr} , bestemmes ut fra likning 6.1. Tabell 6.9 viser den beregnede hydratiseringsentalpien for PbZrO_3 for de



Figur 6.8: Sammenlikning av den totale elektroniske tilstandstettheten for perfekt PbZrO_3 og PbZrO_3 med fullstendig ioniserte Pb-, Zr- og O-vakanser i $2 \times 1 \times 2$ -superceller ($c=1/32$).

to defektkonsentrasjonene $c=1/16$ og $c=1/32$. Verdiene avviker noe fra verdiene oppgitt i sammenheng med testberegningene for denne metoden på ortorombisk PbZrO_3 i seksjon 5.3.3 (se tabell 5.9). Videre observeres det at ΔH_{hydr} endres noe ved fortykning fra $c=1/16$ til $c=1/32$, hvilket skyldes at dannelsesenergien for oksygenvakanser ikke er fullstendig konvertert ved bruk av disse begrensede supercellestørrelsene. Det antas at verdien beregnet for den største supercellen, $2 \times 1 \times 2$ ($c=1/32$) er den mest representative verdien for PbZrO_3 , ettersom denne defektkonsentrasjonen er nærmest grensen 'uendelig fortykning'.

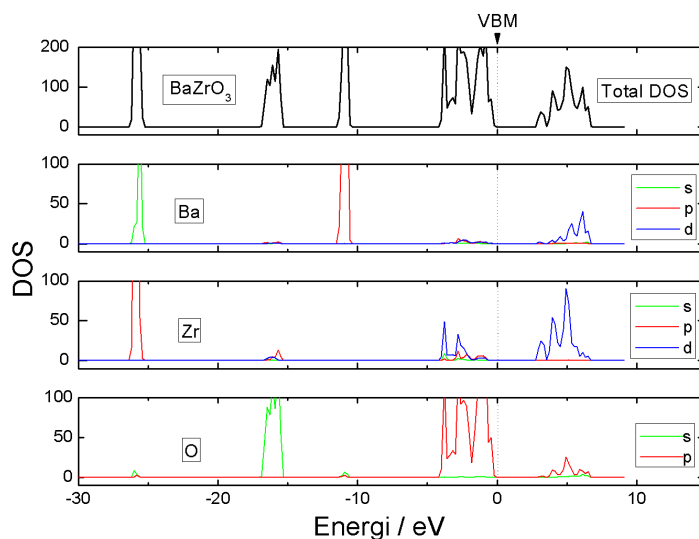
Tabell 6.9: Hydratiseringsentalpi for ellers defektfri PbZrO_3 i likevekt med $\text{H}_2\text{O}(g)$, beregnet ved inkludering av isolerte punktdefekter. Verdiene er beregnet med de to supercellene $2 \times 1 \times 1$ ($c=1/16$) og $2 \times 1 \times 2$ ($c=1/32$).

Konsentrasjon	$\Delta H_{\text{hydr}} / \text{eV}$	$\Delta H_{\text{hydr}} / \text{kJ mol}^{-1}$
1/16	-0.94	-91
1/32	-0.78	-75

6.2 Hydratisering av BaZrO_3

Strukturen til perfekt BaZrO_3 ble i første omgang studert. Relaksering av den perfekte strukturen resulterte i en gitterkonstant på 4.257 Å, hvilket svarer til avvik på 1.6% fra den eksperimentelle gitterkonstanten på 4.191 Å [75]. Den beregnede gitterkonstanten er derimot identisk med gitterkonstanten beregnet av Sundell et al. [82] med tilsvarende beregningsmetode.

Videre ble også den elektroniske tilstandstettheten for perfekt BaZrO_3 studert. Figur 6.9 viser den totale elektroniske tilstandstettheten (DOS) for BaZrO_3 , samt den partielle tilstandstettheten for de ulike atomtypene. Av figuren fremgår det at valensbåndet hovedsakelig består av O 2p-orbitaler, med et lite bidrag fra Zr og Ba-orbitaler. Ledningsbåndet utgjøres hovedsakelig av Zr 4d-orbitaler og Ba 5d-orbitaler, samt et lite bidrag fra O 2p-orbitaler. Den totale tilstandstettheten viser et elektronisk båndgap på rundt 2.5 eV. Dette ble videre beregnet til å være 3.23 eV for en $3 \times 3 \times 3$ -supercelle, hvilket avviker relativt mye fra den eksperimentelle verdien på 5.3 eV [108]. Det observeres også at den beregnede elektroniske strukturen stemmer godt overens med den elektroniske strukturen beregnet av Sundell et al. [82]. Basert på den beregnede gitterkonstanten og den elektroniske tilstandstettheten, kan det konkluderes med at strukturen til BaZrO_3 gjengis godt av den valgte beregningsmetoden.



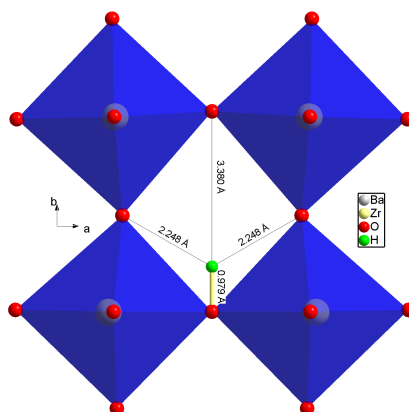
Figur 6.9: Beregnet total og partiell elektronisk tilstandstetthet (DOS) for perfekt, kubisk BaZrO_3 . Energien til de høyeste okkuperte tilstandene (VBM) er indikert med en stiplet linje, og har blitt justert til 0 eV.

6.2.1 Hydrogendefekter

I denne seksjonen vil dannelsen av hydrogendefekter i ellers defektfri BaZrO_3 bli studert nærmere. I den kubiske perovskittstrukturen, finnes det kun én unik protonposisjon, ettersom det antas at protonet eksisterer i planet vinkelrett på Zr-O-Zr-linjen mellom to nærliggende ZrO_6 -oktaedre (altså som en $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ -defekt). I første omgang ble dannelsesenergien for et proton i en slik posisjon beregnet med to ulike supercellestørrelser, $2 \times 2 \times 2$ og $3 \times 3 \times 3$ kubiske enhetsceller (se tabell 6.10). Disse supercellene består av henholdsvis 8 og 27 formelenheter BaZrO_3 , hvilket gir effektive defektkonsentrasjoner, $c=1/8$ og $c=1/27$. Den konvergente protonposisjonen for den største supercellen er vist i figur 6.10. Dannelsesenergien for $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ er i overensstemmelse med dannelsesenergiene beregnet for udopet og In-dopet BaZrO_3 av henholdsvis Björketun et al. [11] og Shi et al. [79] (-1.03 eV og -1.14 eV).

Tabell 6.10: Dannelsesenergier og bindingslengder for $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ i ellers defektfri BaZrO_3 i likevekt med $\text{H}_2(\text{g})$. Verdiene er beregnet med $2 \times 2 \times 2$ -($c=1/8$) og $3 \times 3 \times 3$ -superceller ($c=1/27$) og $\mu_e = \epsilon_{\text{VBM}}$.

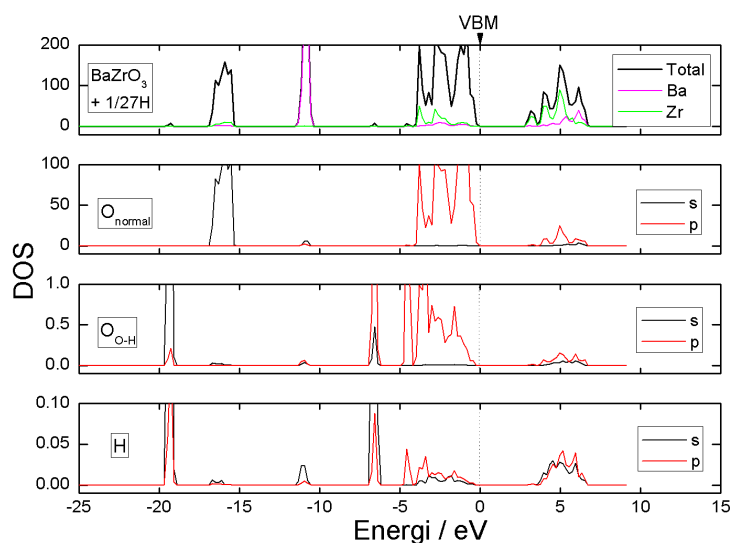
Konsentrasjon	$\Delta E_{\text{OH}_\text{O}^\bullet}^f / \text{eV}$	$d_{\text{O-H}} / \text{\AA}$
1/8	-1.34	0.985
1/27	-1.22	0.979



Figur 6.10: Protonposisjon i BaZrO_3 i en $3 \times 3 \times 3$ ($c=1/27$) supercelle etter relaksering av systemet. Strukturen er blitt kraftig forenklet for å øke lesbarheten.

For å studere protonets innvirkning på materialet nærmere, ble den elektroniske tilstandstettheten til BaZrO_3 med en $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ -defekt i den største supercellen

($3 \times 3 \times 3$) beregnet (se figur 6.11). Figuren viser den totale tilstandstettheten for systemet, samt den partielle tilstandstettheten for de ulike atomtypene. Protonet introduserer markerte tilstander ved -20 eV og rundt -7 eV, samt mindre markerte tilstander i valensbåndet og ledningsbåndet. Det kan sees at de markerte tilstandene under valensbåndet overlapper med 2s- og 2p-orbitalene til oksygenatomet nærmest protonet, hvilket bekrefter at hydrogendefekten i denne ladningstilstanden faktisk er bundet til et oksygenion i form av en hydroksiddefekt. Tilstandene over valensbåndet fremkommer også over bunnen av det beregnede ledningsbåndet (LBM), tilsvarende som for PbZrO_3 . Tilstandstettheten avviker derimot noe fra tilstandstettheten beregnet av Björketun et al. [11] (se figur 3.12). Denne viser kun små overlapp mellom H- og O-orbitaler under båndgapet, i motsetning til den beregnede tilstandstettheten i denne oppgaven, hvor mer definerte OH-overlapp vises. Dette kan forklares med det faktum at tilstandstettheten presentert av Björketun et al. [11] er beregnet for den minste supercellen ($2 \times 2 \times 2$, $c=1/8$). Den relativt lille supercellen kan resultere i vekselvirkende effekter mellom OH^\bullet -defekter i naboliggende superceller i det periodiske gitteret, hvilket destabiliserer OH-bindingene. Dette viser igjen at størrelsen på den benyttede supercellen er viktig i defektberegninger.



Figur 6.11: Beregnet total og partiell elektronisk tilstandstetthet for BaZrO_3 med en OH^\bullet -defekt i en $3 \times 3 \times 3$ -supercelle ($c=1/27$). Den partielle tilstandstettheten for oksygenatomet nærmest protonet ($\text{O}_{\text{O-H}}$) har blitt skilt fra tilstandstettheten for resten av oksygenatomene (O_{normal}).

Slik som for PbZrO_3 , ble hydroksiddefekter i andre ladningstilstander studert

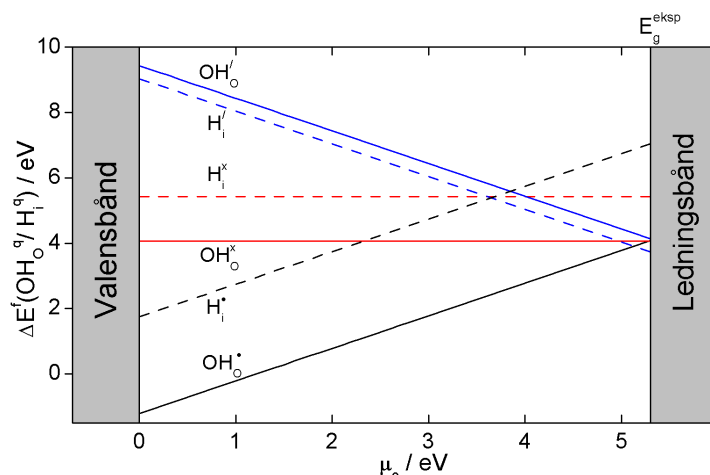
nærmere ved å legge til ett og to elektroner i det relakserte systemet, med påfølgende relaksering. Dette svarer altså til defektene $\text{OH}_{\text{O}}^{\times}$ og OH_{O}' . Videre ble også hydrogen i en interstitiell posisjon midt på linjen mellom to nærliggende Ba-atomer utprøvd i de tre ladningstilstandene. Dette svarer til defektene, $\text{H}_{\text{i}}^{\bullet}$, $\text{H}_{\text{i}}^{\times}$ og H_{i}' . Dannelsesenergiene for de ulike defektene med $\mu_{\text{e}} = \epsilon_{\text{VBM}}$, er gitt i tabell 6.11. Dette viser at $\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}$ har den laveste dannelsesenergien, og vil følgelig være den mest stabile hydrogendefekten ved $\mu_{\text{e}} = \epsilon_{\text{VBM}}$.

Tabell 6.11: Dannelsesenergier og avstand til nærmeste oksygenatom for OH_{O}^q og H_{i}^q i ellers defektfri BaZrO_3 i likevekt med H_2 (g). Verdiene er beregnet med en $3 \times 3 \times 3$ -supercelle ($c=1/27$) og $\mu_{\text{e}} = \epsilon_{\text{VBM}}$.

Defekt	$\Delta E_{\text{def}}^{\text{f}} / \text{eV}$	$d_{\text{O-H}} / \text{\AA}$
$\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}$	-1.22	0.979
$\text{OH}_{\text{O}}^{\times}$	4.07	0.979
OH_{O}'	9.44	0.979
$\text{H}_{\text{i}}^{\bullet}$	1.74	2.248
$\text{H}_{\text{i}}^{\times}$	5.42	2.261
H_{i}'	9.04	2.513

Figur 6.12 viser dannelsesenergien for de ulike hydrogendefektene for alle ferminivåposisjoner innenfor det eksperimentelle båndgapet i BaZrO_3 . Av figuren fremgår det at $\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}$ har den laveste dannelsesenergien for alle ferminivåposisjoner opp til rundt 5.1 eV. For ferminivåposisjoner rett under ledningsbåndet, har derimot H_{i}' en noe lavere dannelsesenergi. Altså ligger overgangsnivået mellom positive og negative hydrogendefekter, $\epsilon(+/-)$, dypt i båndgapet og hydrogen vil oppføre seg som en dyp donor i BaZrO_3 . Dette betyr at dersom hydrogen er den eneste urenheten i BaZrO_3 , vil ferminivået 'låses' ved $\epsilon(+/-)$ -nivået. Følgelig vil hydrogen selvkompeneseres og opptre som både positive hydroksiddefekter og negative, interstitielle hydridioner, tilsvarende som i eksempelvis GaN [10] (se seksjon 3.2). Dersom materialet derimot inneholder andre urenheter, vil hydrogens oppførsel bestemmes av den nøyaktige posisjonen til ferminivået i materialet. I de fleste tilfeller ($\mu_{\text{e}} < 5.1 \text{ eV}$) vil hydrogen opptre i form av positive hydroksiddefekter, $\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}$. Dersom materialet tilsettes en donordopant som introduserer donornivåer nær ledningsbåndet (mindre enn 0.2 eV fra LBM), vil hydrogen derimot hovedsakelig opptre i form av negative, interstitielle hydridioner, H_{i}' . Denne oppførselen avviker markant fra resultatene presentert av Björketun et al. [11] (se figur 3.11), hvor det ikke ble observert stabilisering av det interstitielle hydridionet i BaZrO_3 . En mulig forklaring på dette avviket kan være at det i denne oppgaven er benyttet noe strengere konvergensbetingelser enn de

benyttet av Björketun et al. (krefter på alle atomer etter relaksering er konvergent innenfor 0.01 eV/\AA i denne oppgaven mot 0.05 eV/\AA i Björketun et al. [11]).



Figur 6.12: Dannelsesenergi for ulike hydrogendefekter i ulike ladningstilstander i BaZrO_3 ($c=1/27$), som funksjon av ferminivået innenfor det eksperimentelle båndgapet. Dannelsesenergien for defekter med okkuperte donortilstander har blitt justert med hensyn på det eksperimentelle båndgapet.

6.2.2 Oksygenvakanser

I denne seksjonen vil dannelsen av fullstendig ioniserte oksygenvakanser i ellers defektfri BaZrO_3 i likevekt med $\text{O}_2(\text{g})$ bli studert nærmere. Kubisk BaZrO_3 er bygd opp av krystallografisk identiske oksygenioner. Dette resulterer i at det kun finnes en unik oksygenvakansposisjon i strukturen. Dannelsesenergien for en fullstendig, ionisert oksygenvakans, $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, ble beregnet med de to supercellene $2 \times 2 \times 2$ ($c=1/8$) og $3 \times 3 \times 3$ ($c=1/27$) (se tabell 6.12). Dette viser at dannelsesenergien endres noe mellom de to supercellestørrelsene, hvilket antyder at en større supercelle burde vært benyttet for å forsikre fullstendig konvergens. De beregnede dannelsesenergiene er noe lavere enn dannelsesenergiene oppgitt av Sundell et al. [82] (1.21 eV for $c=1/27$).

6.2.3 Hydratisering

I de tidligere seksjonene ble det vist at interstitielt hydrogen vil opptre i form av hydroksiddefekter i de fleste tilfeller i BaZrO_3 . Videre ble dannelsesenergien for

Tabell 6.12: Dannelsesenergier for $v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ i ellers defektfri BaZrO_3 i likevekt med $\text{O}_2(\text{g})$. Verdiene er beregnet med $2 \times 2 \times 2$ - ($c=1/8$) $3 \times 3 \times 3$ -superceller og $\mu_e = \epsilon_{\text{VBM}}$.

Konsentrasjon	$\Delta E_{v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}^{\text{f}} / \text{eV}$
1/8	1.07
1/27	0.76

$\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}$ og $v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ bestemt. Hydratiseringsentalpien, ΔH_{hydr} , bestemmes igjen ut fra totalenergien for de ulike defektene gjennom likning 6.1. Dette ble også beregnet i uttestingen av de forskjellige metodene for beregning av ΔH_{hydr} i seksjon 5.3. De beregnede hydratiseringsentalpiene for BaZrO_3 er gjengitt i tabell 6.13. Av tabellen fremgår det at hydratiseringsentalpien endres markant ved fortynning fra $c=1/8$ til $c=1/27$, hvilket skyldes at dannelsesenergien for oksygenvakanser ikke er fullstendig konverget med disse begrensede supercellestørrelsene.

Tabell 6.13: Hydratiseringsentalpi for ellers defektfri BaZrO_3 i likevekt med $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ beregnet ved inkludering av isolerte punktdefekter med $2 \times 2 \times 2$ - ($c=1/8$) og $3 \times 3 \times 3$ -superceller ($c=1/27$).

Konsentrasjon	$\Delta H_{\text{hydr}} / \text{eV}$	$\Delta H_{\text{hydr}} / \text{kJ mol}^{-1}$
1/8	-1.23	-119
1/27	-0.68	-66

6.3 Hydratisering av SrZrO_3

Tabell 6.14 viser de eksperimentelle og beregnede gitterkonstantene for den ortorombisk grunntilstandsstrukturen til perfekt SrZrO_3 [71]. Også her overestimeres gitterkonstantene noe i forhold til de eksperimentelle verdiene, men avviket ansees som akseptabelt. Dette viser at grunntilstandsstrukturen til SrZrO_3 gjengis godt av den valgte beregningsmetoden.

6.3.1 Hydrogendefekter

I denne seksjon vil egenskapene til isolerte hydrogendefekter i ellers defektfri SrZrO_3 bli beskrevet nærmere. Den ortorombiske enhetscellen til SrZrO_3 består av 4 formelenheter SrZrO_3 . Som for de andre systemene, ble det også her benyttet to ulike supercellestørrelser. I første omgang ble ulike protonposisjoner studert i

Tabell 6.14: Sammenlikning av eksperimentelle og teoretiske gitterkonstanter for ortorombisk SrZrO_3 .

	Eksperimentelt [71] / Å	DFT-GGA / Å	Avvik
a	5.7862	5.8497	1.1%
b	5.8151	5.9141	1.7%
c	8.196	8.302	1.3%

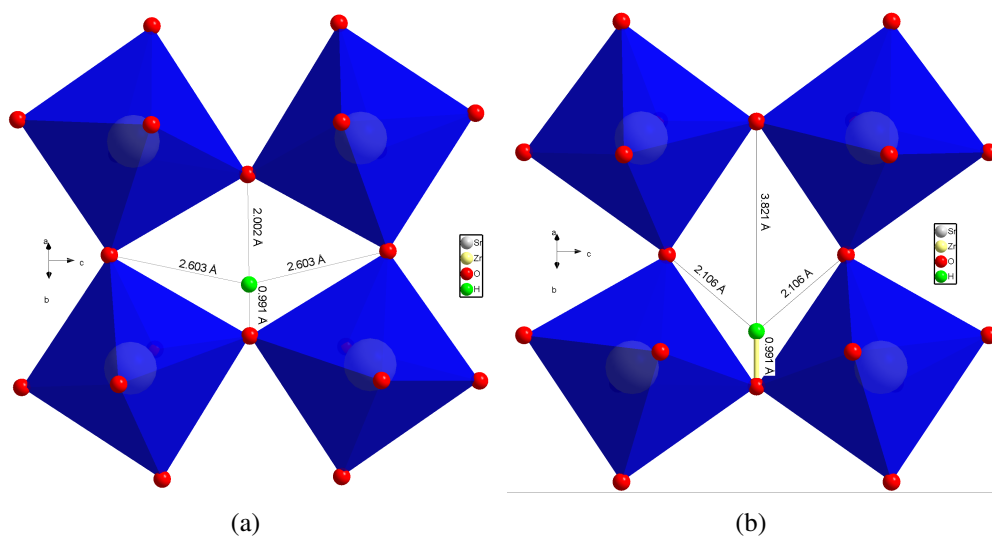
en supercelle bestående av $2 \times 2 \times 1$ enhetsceller, før energiene for en utvalgt konfigurasjon ble beregnet i en supercelle bestående av $2 \times 2 \times 2$ enhetsceller. Disse supercellene består av henholdsvis 16 og 32 formelenheter SrZrO_3 , hvilket gir effektive defektkonsentrasjoner, c , på $1/16$ og $1/32$, tilsvarende som for PbZrO_3 .

Som for de andre ortorombiske systemene, finnes det et stort antall ulike protonposisjoner i SrZrO_3 . Observasjonen fra PbZrO_3 om at protonposisjoner mellom oktaedre med stor tiltingsvinkel ga de mest stabile posisjonene, ble derfor utnyttet. Figur 6.13 viser de konvergente, antatt mest stabile protonposisjonene i SrZrO_3 med en $2 \times 2 \times 1$ -supercelle ($c=1/16$). De tilhørende dannelsesenergiene er gitt i tabell 6.15. Også her gir protonposisjonen mellom oktaedre med størst tiltingsvinkel (og igjen kortest hydrogenbindingslengde) den laveste dannelsesenergien. Dannelsesenergiene varierer derimot relativt lite for de to posisjonene i SrZrO_3 . I tillegg sees det at dannelsesenergien endres lite mellom de to supercellestørrelsene, hvilket viser at denne er relativt godt konvergent allerede i den minste supercellen. Verdiene er også i overensstemmelse med dannelsesenergien beregnet for In-dopet SrZrO_3 av Shi et al. [79] (-1.53 eV).

Tabell 6.15: Dannelsesenergier og bindingslengder for $\text{OH}^\bullet_{\text{O}}$ i ulike posisjoner i ellers defektfri SrZrO_3 i likevekt med $\text{H}_2(\text{g})$. Verdiene er beregnet med $2 \times 2 \times 1$ - ($c=1/16$) og $2 \times 2 \times 2$ -superceller ($c=1/32$) og $\mu_e = \epsilon_{\text{VBM}}$.

	c=1/16		c=1/32	
Konf	$\Delta E_{\text{OH}^\bullet_{\text{O}}}^{\text{f}} / \text{eV}$	$d_{\text{O-H}} / \text{\AA}$	$\Delta E_{\text{OH}^\bullet_{\text{O}}}^{\text{f}} / \text{eV}$	$d_{\text{O-H}} / \text{\AA}$
1	-1.51	0.993	-1.54	0.992
2	-1.45	0.992		

Tilsvarende som for de andre perovskittene, ble den elektroniske tilstandstettheten til SrZrO_3 med en $\text{OH}^\bullet_{\text{O}}$ -defekt i den største supercellen ($2 \times 2 \times 2$) beregnet (se figur 6.14). Figuren viser den totale tilstandstettheten for systemet, samt den

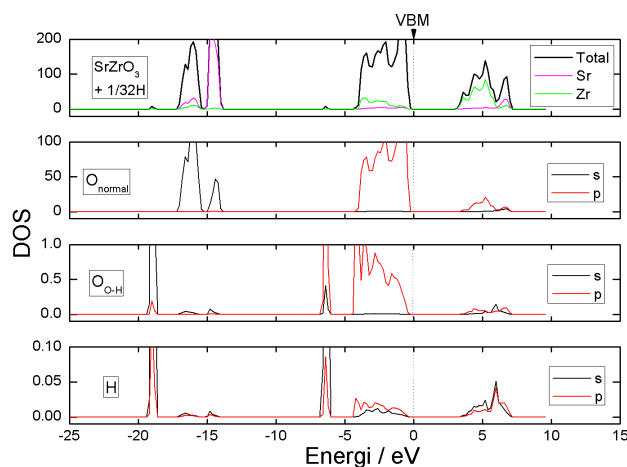


Figur 6.13: Relakserte protonposisjoner i SrZrO_3 beregnet med en $2 \times 2 \times 1$ -supercelle ($c=1/16$). Figur (a) viser den mest stabile konfigurasjonen (konf. 1), mens figur (b) viser den minst stabile (konf. 2).

partielle tilstandstettheten for de ulike atomtypene. Den partielle tilstandstettheten for oksygenatomet nærmest protonet har også blitt skilt fra tilstandstettheten for resten av oksygenatomene. Dette viser at protonet introduserer markerte tilstander rundt -18 eV og -6 eV, samt mindre markerte tilstander i valensbåndet og ledningsbåndet. Tilsvarende som for PbZrO_3 og BaZrO_3 , overlapper de markerte tilstandene under valensbåndet med 2s- og 2p-orbitalene til oksygenatomet nærmest protonet, hvilket bekrefter at hydrogendefekten i denne ladningstilstanden faktisk er bundet til et oksygenion i form av en hydroksiddefekt. Tilstandene over valensbåndet fremkommer også over bunnen av det beregnede ledningsbåndet.

6.3.2 Oksygenvakanser

Den ortorombiske strukturen til SrZrO_3 er bygd opp av to krystallografisk forskjellige oksygenposisjoner [71]. Av den grunn ble dannelsen av oksygenvakanser i de ulike posisjonene først studert i en $2 \times 2 \times 1$ -supercelle ($c=1/16$), før dannelsesenergien i den mest gunstige posisjonen ble beregnet i den største supercellen (se tabell 6.16). Resultatene viser at dannelsesenergien varierer mye for de to posisjonene, mens den endres mindre mellom de to supercellene. Dette indikerer at dannelsesenergien for $\text{V}_\text{O}^\bullet$ ikke er fullstendig konvergent med hensyn på supercellestørrelsen.



Figur 6.14: Beregnet total og partiell elektronisk tilstandstetthet for SrZrO_3 med en $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ -defekt i en $2 \times 2 \times 2$ -supercelle ($c=1/32$). Den partielle tilstandstettheten for oksygenatomet nærmest protonet ($\text{O}_{\text{O}-\text{H}}$) har blitt skilt fra tilstandstettheten for resten av oksygenatomene (O_{normal}).

Tabell 6.16: Dannelsesenergi for $\text{v}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ i de to ulike oksygenposisjonene i ellers defektfri SrZrO_3 i likevekt med $\text{O}_2(\text{g})$, med supercellestørrelser lik $2 \times 2 \times 1$ ($c=1/16$) og $2 \times 2 \times 2$ ($c=1/32$) ortorombiske enhetsceller og $\mu_\text{e} = \epsilon_{\text{VBM}}$.

	$\Delta E_{\text{v}_\text{O}^{\bullet\bullet}}^\text{f} / \text{eV}$	
Oksygenposisjon	$c = 1/16$	$c = 1/32$
4c	1.00	
8d	0.55	0.69

6.3.3 Hydratisering

Basert på totalenergien for de mest stabile konfigurasjonene av $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ og $\text{v}_\text{O}^{\bullet\bullet}$, kan igjen hydratiseringsentalpien bestemmes ut fra likning 6.1. Tabell 6.17 viser den beregnede hydratiseringsentalpien, ΔH_{hydr} , for udopet SrZrO_3 for de to benyttede supercellene $2 \times 2 \times 1$ ($c=1/16$) og $2 \times 2 \times 2$ ($c=1/32$). ΔH_{hydr} endres noe ved fortykning mellom de to supercellene, hvilket hovedsakelig skyldes at dannelsesenergiene for $\text{v}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ ikke er fullstendig konverget med hensyn på supercellestørrelsen.

Tabell 6.17: Hydratiseringsentalpi for ellers defektfri SrZrO_3 i likevekt med $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ beregnet ved inkludering av isolerte punktdefekter med $2 \times 2 \times 1$ - ($c=1/16$) og $2 \times 2 \times 2$ -superceller ($c=1/32$).

Konsentrasjon	$\Delta H_{\text{hydr}} / \text{eV}$	$\Delta H_{\text{hydr}} / \text{kJ mol}^{-1}$
1/16	-1.05	-101
1/32	-1.24	-120

6.4 Hydratisering av CaZrO_3

Tabell 6.18 viser de eksperimentelle og beregnede gitterkonstantene for den ortorombiske grunntilstandsstrukturen til perfekt CaZrO_3 [72]. Også her overestimeres gitterkonstantene noe i forhold til de eksperimentelle verdiene, men avviket ansees som akseptabelt. Dette viser at grunntilstandsstrukturen av CaZrO_3 gjengis godt av den valgte beregningsmetoden.

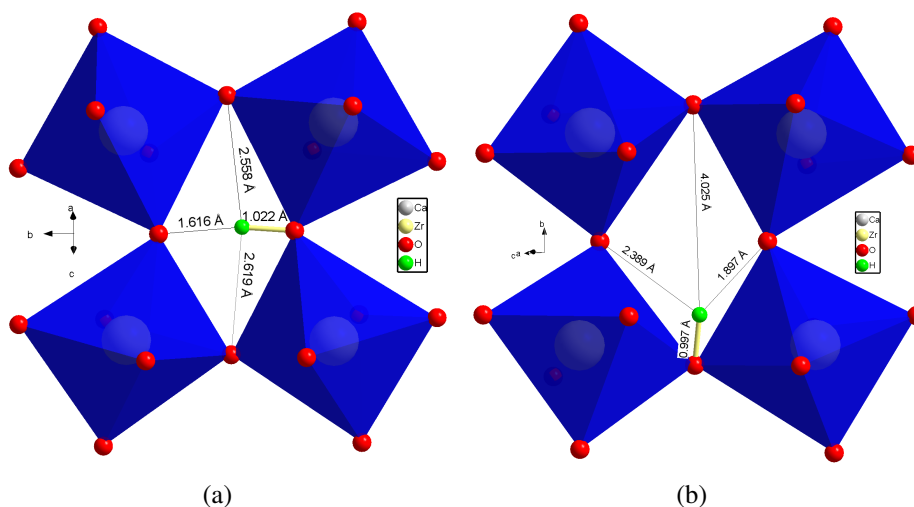
Tabell 6.18: Sammenlikning av eksperimentelle og teoretiske gitterkonstanter for ortorombisk CaZrO_3 .

	Eksperimentelt [72] / Å	DFT-GGA / Å	Avvik
a	5.59111	5.63855	0.8%
b	8.01687	8.11060	1.2%
c	5.7612	5.8368	1.3%

6.4.1 Hydrogendefekter

I denne seksjon vil egenskapene til isolerte hydrogendefekter i ellers perfekt CaZrO_3 bli beskrevet nærmere. Den ortorombiske strukturen til CaZrO_3 består av 4 formelenheter CaZrO_3 . Som for de andre systemene, ble det også for CaZrO_3 benyttet to ulike supercellestørrelser i denne delen av oppgaven. I første omgang ble ulike protonposisjoner studert i en supercelle bestående av $2 \times 1 \times 2$ enhetsceller, før dannelsesenergien for den mest gunstige konfigurasjonen ble beregnet i en supercelle bestående av $2 \times 2 \times 2$ enhetsceller. Disse supercellene består av henholdsvis 16 og 32 formelenheter CaZrO_3 , hvilket gir effektive defektkonsentrasjoner på $c=1/16$ og $c=1/32$, og er følgelig av tilsvarende størrelse som supercellene benyttet for PbZrO_3 og SrZrO_3 .

I den ortorombiske strukturen til CaZrO_3 , finnes det et stort antall unike protonposisjoner. Som for de andre perovskittene ble protonene begrenset til planet vinkelrett på Zr-O-Zr-linjen mellom to nærliggende ZrO_6 -oktaedre. For PbZrO_3 ble det videre observert at protonposisjoner mellom oktaedre med stor tiltingsvinkel ga de laveste dannelsesenergiene. Dette ble følgelig utnyttet i beregningene på CaZrO_3 , hvorpå kun de to antatte ytterpunktene ble utprøvd i en $2 \times 1 \times 2$ -supercelle ($c=1/16$). Figur 6.15 viser de to protonposisjonene etter relaksering av strukturen. Figuren viser at protonet er vinklet noe mot det ene oktaederet i begge tilfellene, i motsetning til i de andre perovskittene. De tilhørende dannelsesenergiene er gitt i tabell 6.19. Som for PbZrO_3 og SrZrO_3 observeres det også her stabilisering av posisjonen mellom oktaedre med stor tiltingsvinkel. Effekten er noe større for CaZrO_3 enn for de andre systemene. Videre observeres det at dannelsesenergien ikke endres mellom de to supercellestørrelsene, og det kan derfor konkluderes med at denne er godt konvertert allerede i den minste supercellen ($2 \times 1 \times 2$). Verdiene er også i overensstemmelse med dannelsesenergien beregnet for In-dopet CaZrO_3 av Shi et al. [79] (-1.60 eV).



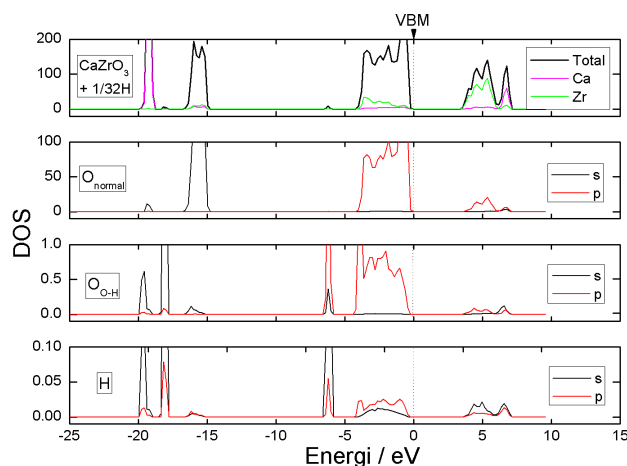
Figur 6.15: Relakserte protonposisjoner i CaZrO_3 beregnet med en $2 \times 1 \times 2$ -supercelle ($c=1/32$). Figur (a) viser den mest stabile konfigurasjonen (konf. 1), mens figur (b) viser den minst stabile (konf. 2).

Tilsvarende som for de andre perovskittene, ble også den elektroniske tilstandstettheten for CaZrO_3 med en $\text{OH}^\bullet_{\text{O}}$ -defekt i den største supercellen ($2 \times 2 \times 2$) beregnet. Dette er vist i figur 6.16. Av figuren fremgår det at protonet introduserer

Tabell 6.19: Dannelsesenergier og bindingslengder for OH_\bullet° i ulike posisjoner i ellers defektfri CaZrO_3 i likevekt med $\text{H}_2(\text{g})$. Verdiene er beregnet med supercellestørrelser lik $2 \times 1 \times 2$ ($c=1/16$) og $2 \times 2 \times 2$ ($c=1/32$) ortorombiske enhetsceller og $\mu_e = \epsilon_{\text{VBM}}$.

Konf	c=1/16		c=1/32	
	$\Delta E_{\text{OH}_\bullet^\circ}^f / \text{eV}$	$d_{\text{O-H}} / \text{\AA}$	$\Delta E_{\text{OH}_\bullet^\circ}^f / \text{eV}$	$d_{\text{O-H}} / \text{\AA}$
1	-1.79	1.022	-1.79	1.023
2	-1.54	0.997		

markerte tilstander rundt -20, -18 og rundt -6 eV, samt mindre markerte tilstander i valensbåndet og ledningsbåndet. Tilsvarende som for de andre perovskittene, overlapper de markerte tilstandene under valensbåndet med 2s- og 2p-orbitalene til oksygenatomet nærmest protonet, hvilket bekrefter at hydrogendefekten i denne ladningstilstanden faktisk er bundet til et oksygenion i form av en hydrok-siddefekt. Tilstandene over valensbåndet fremkommer også over bunnen av det beregnede ledningsbåndet (LBM).



Figur 6.16: Beregnet total og partiell elektronisk tilstandstetthet for CaZrO_3 med en OH_\bullet° -defekt i en $2 \times 2 \times 2$ -supercelle ($c=1/32$). Den partielle tilstandstettheten for oksygenatomet nærmest protonet ($\text{O}_{\text{O-H}}$) har blitt skilt fra tilstandstettheten for resten av oksygenatomene (O_{normal}).

6.4.2 Oksygenvakanser

CaZrO_3 -strukturen er bygd opp av to krystallografisk forskjellige oksygenposisjoner [72]. Av den grunn ble dannelse av oksygenvakanser i de ulike posisjonene først undersøkt i en $2 \times 1 \times 2$ -supercelle ($c=1/16$). Tabell 6.20 viser dannelsesenergien for oksygenvakanser i de to oksygenposisjonene i en $2 \times 1 \times 2$ -supercelle, samt dannelsesenergien i den mest stabile posisjonen for den største supercellen. Dette viser at dannelsesenergiene varierer relativt mye for de to posisjonene, mens endringen er mindre ved økning av supercellestørrelsen. Dette tyder på at dannelsesenergien for oksygenvakansene også er relativt godt konverget allerede i den minste supercellen ($2 \times 1 \times 2$).

Tabell 6.20: Dannelsesenergier for $\text{v}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ i de to ulike oksygenposisjonene i ellers defektfri CaZrO_3 i likevekt med $\text{O}_2(\text{g})$. Verdiene er beregnet med supercellestørrelser lik $2 \times 1 \times 2$ ($c=1/16$) og $2 \times 2 \times 2$ ($c=1/32$) ortorombiske enhetsceller og $\mu_e = \epsilon_{\text{VBM}}$.

Oksygenposisjon	$\Delta E_{\text{v}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}^{\text{f}} / \text{eV}$	
	$c = 1/16$	$c = 1/32$
4c	0.93	
8i	0.53	0.46

6.4.3 Hydratisering

Basert på totalenergien for de mest stabile konfigurasjonene av $\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}$ og $\text{v}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, kan igjen hydratiseringsentalpien bestemmes ut fra likning 6.1. Tabell 6.21 viser den beregnede hydratiseringsentalpien for CaZrO_3 for de to benyttede supercellestørrelsene, $2 \times 1 \times 2$ ($c=1/16$) og $2 \times 2 \times 2$ ($c=1/32$). Endringen i ΔH_{hydr} er relativt liten mellom de to supercellestørrelsene, hvilket gjenspeiler at dannelsesenergiene for $\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}$ og $\text{v}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ er relativt godt konverget allerede i den minste supercellen.

Tabell 6.21: Hydratiseringsentalpi for ellers defektfri CaZrO_3 i likevekt med $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, beregnet ved inkludering av isolerte punktdefekter med $2 \times 1 \times 2$ - ($c=1/16$) og $2 \times 2 \times 2$ -superceller ($c=1/32$).

Konsentrasjon	$\Delta H_{\text{hydr}} / \text{eV}$	$\Delta H_{\text{hydr}} / \text{kJ mol}^{-1}$
1/16	-1.59	-153
1/32	-1.53	-147

Kapittel 7

Eksperimentelle resultater

Et av formålene med denne oppgaven var en eksperimentell studie av defekt-kjemi og hydratisering av PbZrO_3 . Dette har blitt studert ved hjelp av AC-impedansmålinger på keramiske prøver av udopet og Y-dopet PbZrO_3 . Dette kapittelet vil ta for seg de eksperimentelle resultatene oppnådd i oppgaven.

7.1 Elektrisk karakterisering av udopet PbZrO_3

7.1.1 Ledningsevne som funksjon av temperatur

Prøvens ledningsevne ble målt som funksjon av temperatur i tørr og fuktig (H_2O og D_2O) oksygen, luft og argon med en konstant frekvens på 10 kHz (se figur 7.1). Dette ble gjort i temperaturintervallet 600 - 180 °C med en avkjølingshastighet på -24 °C/t. Temperaturavhengighetene i de ulike atmosfærene viser mange effekter, og inneholder følgelig mye informasjon.

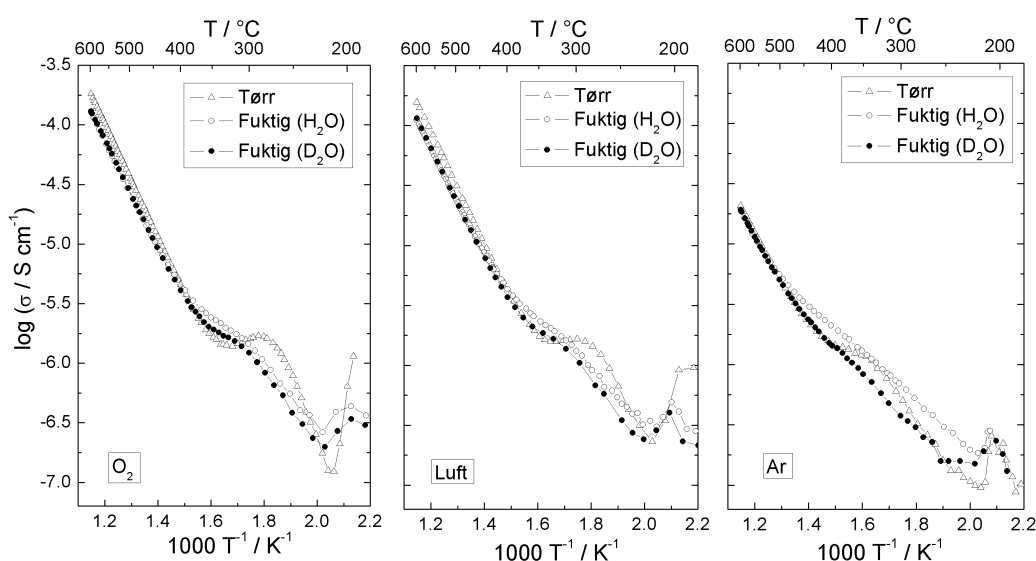
Ved sammenlikning av de tre figurene, observeres det at ledningsevnen generelt avtar med minkende p_{O_2} . Videre observeres et 'hopp'/utflating i ledningsevnen i alle atmosfærene mellom 400 og 300 °C. Effekten er større i tørr enn i fuktig atmosfære, og avtar med minkende p_{O_2} .

Effekten av $p_{\text{H}_2\text{O}}$ er også markant i alle atmosfærene. Ved høy temperatur i luft og oksygen er $\sigma_{\text{tørr}} > \sigma_{\text{fuktig}}$, mens liten/ingen effekt observeres i argon. Ved lavere temperaturer (over 'hoppet'), er derimot $\sigma_{\text{tørr}} < \sigma_{\text{fuktig}}$ i både oksygen, luft og argon. Ved temperaturer under 'hoppet' (300 - 400 °C) er igjen $\sigma_{\text{tørr}} > \sigma_{\text{fuktig}}$ i oksygen og luft, mens $\sigma_{\text{tørr}} < \sigma_{\text{fuktig}}$ i argon.

Ved temperaturer rundt 230 °C (altså omkring Curie-temperaturen til PbZrO_3), ob-

serveres en skarp endring i ledningsevnen i alle atmosfærene. Denne overgangen kan forklares med faseovergangen materialet gjennomgår ved denne temperaturen [48].

Det observeres også en markant effekt av D_2O (isotopeffekt) ved de lavere temperaturene i både oksygen, luft og argon. Mer spesifikt er σ_{D_2O} lavere enn σ_{H_2O} ved lavere temperaturer. Effekten er relativt lik i oksygen og luft, men mer markant i argon.



Figur 7.1: Total ledningsevne (10 kHz) som funksjon av invers temperatur i henholdsvis oksygen, luft og argon, målt med en avkjølingshastighet på $-24^{\circ}C/t$.

De presenterte temperaturavhengighetene ble studert nærmere ved hjelp av impedansspektroskopi i temperaturintervallet $600 - 200^{\circ}C$ i tørr og fuktig oksygen og luft. Utvalgte impedansspektre målt i tørr og fuktig oksygen er vist i figur 7.2. Ved $600^{\circ}C$ sees en stor halvsirkel ved de høyeste frekvensene, samt et mindre bidrag ved de laveste frekvensene. Dette er også tilfelle mellom 500 og $400^{\circ}C$. Under $450^{\circ}C$ fremkommer i tillegg et mindre bidrag ved de høyeste frekvensene. Under $400^{\circ}C$ var spektrene preget av mye støy, hvilket gjorde tolkningen vanskelig. Ettersom resten av målingene for denne prøven ble utført med en konstant frekvens på 10 kHz, er dette punktet markert i spektrene. Som kan sees, flytter punktet seg gradvis fra den store halvsirkelen mot det høyfrekvente bidraget som fremkommer under $450^{\circ}C$. Dette kan forklares med temperaturavhengigheten til den karakteristiske frekvensen til de ulike (RQ)-

elementene (se seksjon 2.3.3). Denne tendensen sees både i tørr og fuktig oksygen, og overgangen synes å forekomme i samme temperaturintervall som det observerte 'hoppet' i ledningsevnen i temperaturavhengighetene (se figur 7.1).

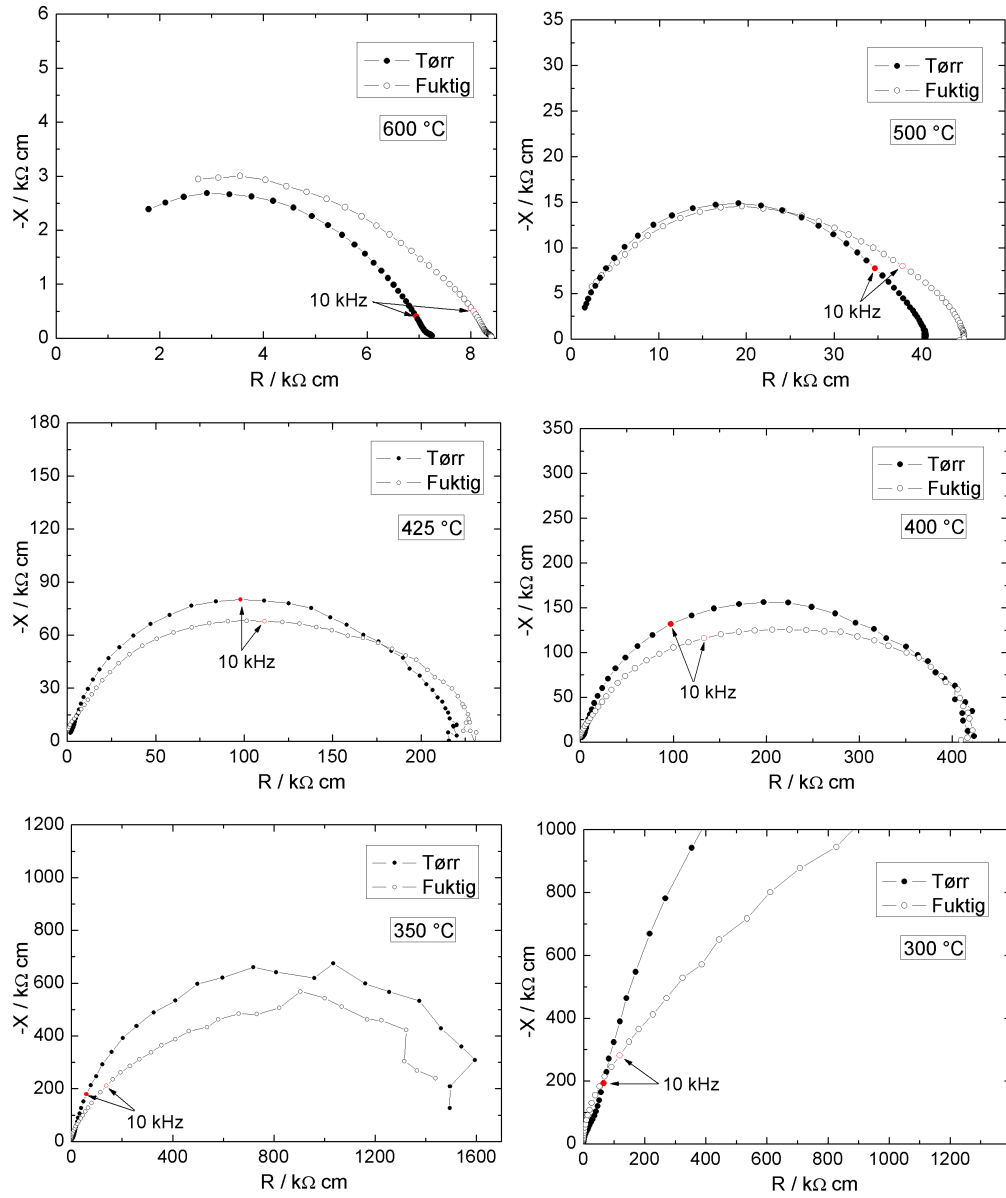
Alle spektrene ble dekonvolutert ved hjelp av programmet EqC [110]. Generelt ble det benyttet en ekvivalentkrets bestående av fire (RQ)-elementer i serie, $(R_1Q_1)(R_2Q_2)(R_3Q_3)(R_4Q_4)$, der (R_iQ_i) betegner en parallellkobling av en motstand og et konstant-fase-element (se seksjon 2.3.3). Kun deler av den totale ekvivalentkretsen ble benyttet ved de enkelte temperaturene.

Alle spektrene i tørr oksygen og luft ble tilpasset ved bruk av to (RQ)-elementer, $(R_iQ_i)(R_iQ_i)$. Opp til ca. 450 °C ble ett (RQ)-element tilegnet det lille, høyfrekvente bidraget, (R_1Q_1) , og ett ble tilegnet den store halvsirkelen, (R_2Q_2) . Over 450 °C forsvant det lille bidraget ved de høyeste frekvensene, og (RQ)-elementene ble tilegnet den store halvsirkelen, (R_2Q_2) , samt bidraget ved de lavere frekvensene, (R_3Q_3) . Det kan diskuteres om bidraget også er gjeldende ved 400 og 425 °C, men dette lot seg ikke skille fra den store halvsirkelen. Ved 600 °C ble et (RQ)-element også tilegnet det lineære bidraget ved de laveste frekvensene (R_4Q_4).

I fuktig atmosfære var dekonvoluteringen mer problematisk. Eksempelvis synes den store halvsirkelen å påvirkes mer av det lavfrekvente bidraget ved temperaturer ned til 400 °C. I motsetning til spektrene målt i tørr atmosfære, lot ikke den store halvsirkelen seg tilpasse kun ett (RQ)-element. Ved 600 °C ble det derfor benyttet tre (RQ)-elementer, $(R_2Q_2)(R_3Q_3)(R_4Q_4)$. Mellom 550 og 400 °C ble derimot kretsen $(R_2Q_2)(R_3Q_3)$ benyttet. Det høyfrekvente bidraget, (R_1Q_1) , lot seg ikke skille fra den store halvsirkelen før ved temperaturer under 400 °C. Ved de laveste temperaturene var det derimot kun mulig å tilpasse det høyfrekvente bidraget, grunnet mye støy i målingene.

Resultatet av dekonvoluteringen av utvalgte spektre i tørr og fuktig oksygen er vist i tabell 7.1, 7.2, og i tabell 7.3. Den geometriske kapasitansen til CPE-elementene ble beregnet ut fra den karakteristiske frekvensen gjennom likning 2.42.

Det lavfrekvente bidraget ved 600 °C, (R_4Q_4) , viser kapasitanser typiske for bidrag fra elektrodeprosesser (se tabell 7.3). Videre viser det høyfrekvente bidraget som fremkommer opp til ca. 450 °C kapasitanser rundt 50-100 pFcm⁻¹. Dette svarer til en relativ dielektrisitetskonstant, ϵ_r , rundt 550-1100, hvilket er sammenliknbart med litteraturverdier for PbZrO_3 (se figur 3.1). Følgelig tilskrives det høyfrekvente bidraget, (R_1Q_1) , prøvens bulk (eller bulk og de parallelle korn-grensene). Den store halvsirkelen som fremkommer ved de lavere frekvensene, $(R_2Q_2)(R_3Q_3)$, representerer sannsynligvis prøvens korngrenser (serielle). Ettersom $R_2 \gg R_1$, kan det antas at (R_1Q_1) domineres av prøvens bulk (se seksjon



Figur 7.2: Impedansspektre ved ulike temperaturer i tørr og fuktig oksygen.

2.3.4).

Tabell 7.1: Resultat av dekonvoluttering av utvalgte impedansspektre i tørr oksygen. Verdiene har blitt korrigert for prøvens geometri.

T / °C	R ₁ / kΩ cm	n ₁	C ₁ / pF/cm	R ₂ / kΩ cm	n ₂	C ₂ / pF/cm	R ₃ / kΩ cm	n ₃	C ₃ / nF/cm
600	-	-	-	7.0	0.79	57	-	-	-
500	-	-	-	38	0.84	72	2.9	0.90	13
425	2.5	1.00	58	$2.0 \cdot 10^2$	0.89	87	-	-	-
400	3.7	1.00	62	$3.8 \cdot 10^2$	0.89	93	-	-	-
350	7.6	1.00	77	$1.6 \cdot 10^3$	0.90	112	-	-	-
300	39	1.00	94	$5.4 \cdot 10^3$	0.92	114	-	-	-

Tabell 7.2: Resultat av dekonvoluttering av utvalgte impedansspektre i fuktig oksygen. Verdiene har blitt korrigert for prøvens geometri.

T / °C	R ₁ / kΩ cm	n ₁	C ₁ / pF/cm	R ₂ / kΩ cm	n ₂	C ₂ / pF/cm	R ₃ / kΩ cm	n ₃	C ₃ / nF/cm
600	-	-	-	6.4	0.87	37	2.0	0.73	1.1
500	-	-	-	35	0.82	46	9.8	0.79	2.0
425	-	-	-	$1.6 \cdot 10^2$	0.79	60	56	0.89	1.3
400	-	-	-	$2.6 \cdot 10^2$	0.79	68	$1.6 \cdot 10^2$	0.89	0.80
350	$1.2 \cdot 10^2$	0.93	83	$1.1 \cdot 10^3$	0.86	132	-	-	-
300	$3.5 \cdot 10^2$	0.98	74	$2.5 \cdot 10^3$	0.97	132	-	-	-

Tabell 7.3: Dekonvolutert elektrodebidrag ved 600 °C i tørr og fuktig oksygen.

	R ₄ / Ωcm	n ₄	C ₄ / μF cm ⁻¹
Tørr O ₂ , 600 °C	$5.5 \cdot 10^2$	0.24	4.6
Fuktig O ₂ , 600 °C	$1.7 \cdot 10^1$	0.93	36

Den fysiske tolkningen av å tilegne to (RQ)-elementer til korngrensene ved enkelte temperaturer kan diskuteres. Forstyrrelser i korngrensehalvsirkler observeres til tider for polykrystallinske prøver [111], og kan skyldes inhomogen mikrostruktur eller sammensetning i korngrensene [112]. SEM-analyse av prøven i forkant av ledningsevne målingene, viste en bred partikkelfordeling (se figur 4.5), hvilket muligens kan forklare de observerte forstyrrelsene i korngrensehalvsirklene. Som kan sees av tabell 7.2, gir korngrensene opphav til to bidrag med noe ulike kapasitanser i fuktig atmosfære. Kapasitansen for det høyfrekvente korngrensebidraget ligger svært nær kapasitansen for bulkbidraget, mens den lavfrekvente delen gir en noe høyere kapasitans. Forstyrrelsene er mindre i tørr atmosfære, og det dekonvoluterte lavfrekvensbidraget ved 500 °C kan i tillegg inneholde bidrag fra elektrodeprosesser. Det faktum at kapasitansen til deler av korngrensene er av samme størrelsesorden som kapasitansen for bulk, indikerer ulik dielektrisk konstant for bulk og korngrenser. Dette avviker derimot fra antagelsene som gjøres i 'mursteinsmodellen', og kan muligens forklares med at korngrensene ikke er fullstendig krystallinske eller inneholder utfellinger av sekundærfaser.

Ut fra de viste spektrene (se figur 7.2), kan effekten av $p_{\text{H}_2\text{O}}$ på de ulike delene av prøven studeres nærmere. Over 500 °C er den totale korngrensemotstanden (R_2+R_3) større i fuktig enn i tørr atmosfære, mens det ved 425 °C og 400 °C kun observeres en liten forskjell, i samsvar med 10 kHz-målingene (se figur 7.1). Vanndampen synes i tillegg å ha en effekt på det observerte bulkbidraget ved de høyeste frekvensene. Dette sees tydeligere ved de lavere temperaturene. I spektrene målt ved 350 °C og 300 °C er korngrensemotstanden lavere i fuktig enn i tørr atmosfære, mens bulkmotstanden derimot synes å øke ved introduksjon av vanndamp. Altså minker forskjellen mellom bulk- og korngrensemotstandene i fuktig atmosfære.

For å kunne sammenlikne de dekonvoluterte, spesifikke bulk- og korngrensemotstandene fra impedansspektrene (R_1 , R_2+R_3) med temperaturavhengighetene presentert tidligere (se figur 7.1), ble den spesifikke bulkledningsevnen, $\sigma_{\text{bulk}} = \frac{1}{R_1}$, samt korngrenseledningsevnen ¹, $\sigma_{\text{kg}} = \frac{1}{R_2+R_3}$, beregnet. Figur 7.3 viser σ_{bulk} , σ_{kg} , samt den totale ledningsevnen (10 kHz), σ_{tot} , som funksjon av invers temperatur i tørr oksygen og luft. Figuren viser også de dekonvoluterte geometriske bulk- og korngrensekapasitansene som funksjon av invers temperatur. Både σ_{kg} og σ_{bulk} viser Arrheniustype temperaturoppførsel i både oksygen og luft. Aktiviseringsenergiene ble følgelig beregnet ut fra stigningstallet i et plott av $\ln(\sigma_i T)$ mot $1/T$ (se tabell 7.4). Usikkerheten i verdiene er gitt som feilen ved lineærtilpasning

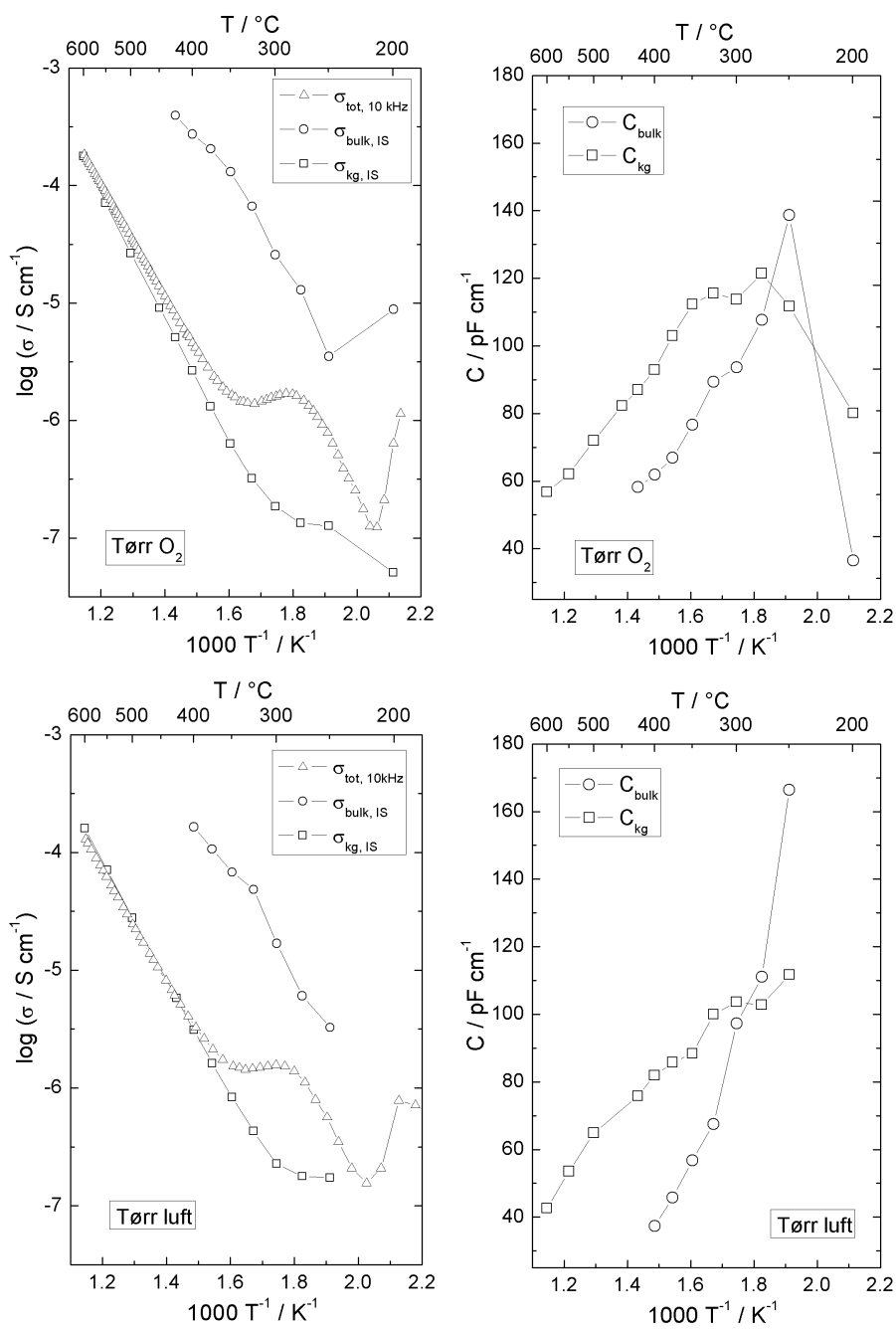
¹Den spesifikke korngrenseledningsevnen er egentlig gitt ved $\sigma_{\text{kg}}^* = \frac{g}{G}\sigma_{\text{kg}}$ der G og g henholdsvis er kornstørrelsen og tykkelsen på korngrensene, jf. mursteinsmodellen i seksjon 2.3.4

til de ulike kurvene. Utflatingen i σ_{kg} ved de laveste temperaturene kan forklares med begrensninger i det benyttede impedansspektrometeret (HP4192A), hvilket resulterte i at store deler av korngrensebidraget forsvant ved de laveste temperaturene. Videre sees at den totale ledningsevnen (10 kHz) synes å følge σ_{kg} ved høyere temperaturer. Avviket ved de høyeste temperaturene i oksygen kan forklares med at impedansspektroskopien ble utført på et noe senere tidspunkt enn 10 kHz-målingene. Bulk- og korngrensekapasitansene viser begge markante temperaturavhengigheter, i tråd med den forventede Curie-Weiss oppførselen til PbZrO_3 over T_C [18]. Det synes dog som om bulkkapasitansen viser en noe mer markant temperaturavhengighet enn korngrensekapasitansen nær T_C .

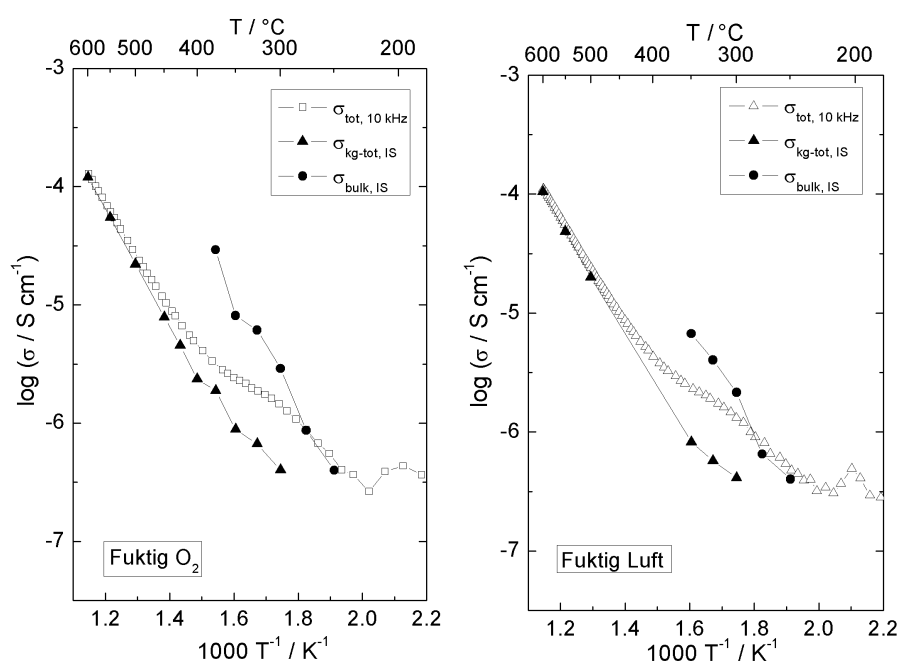
Figur 7.4 viser σ_{bulk} , σ_{kg} , samt den totale ledningsevnen (10 kHz) som funksjon av invers temperatur i fuktig oksygen og luft. Som kan sees av figuren, viser σ_{kg} Arrheniustype temperaturoppførsel ved de høyere temperaturene, med aktiveringsenergier tilsvarende som i tørr atmosfære (se tabell 7.4). Ved lavere temperaturer, og for σ_{bulk} , er temperaturavhengigheten derimot mer uklar. Dette er et resultat av den problematiske tolkningen av spektrene i fuktig atmosfære, hvilket blant annet skyldes det begrensede frekvensområdet, og det faktum at bulk- og korngrensehalvsirkelene 'flyter sammen' ved lavere temperaturer i fuktig atmosfære. Følgelig er ledningsevnene underlagt stor usikkerhet, og tolkningen av spektrene bør i hovedsak benyttes til en kvalitativ forståelse av materialets oppførsel i fuktig atmosfære. Dette gjelder også de oppnådde bulk- og korngrensekapasitansene, og det er derfor vanskelig å undersøke effekten av $p_{\text{H}_2\text{O}}$ på disse.

Tabell 7.4: Aktiveringsenergier for σ_{bulk} og σ_{kg} i tørr oksygen og luft fra dekonvoluttering av impedansspektre.

	O_2		Luft	
	Tørr	Fuktig	Tørr	Fuktig
$\Delta E_{a,\text{kg}} / \text{kJ mol}^{-1}$	106.1 ± 1.1	$-97 \pm 3 \text{ (HT)}$	100.1 ± 0.4	$99.7 \pm 0.1 \text{ (HT)}$
$\Delta E_{a,\text{bulk}} / \text{kJ mol}^{-1}$	86 ± 5		85 ± 5	



Figur 7.3: Total ledningsevne (10 kHz) som funksjon av invers temperatur i tørr oksygen og luft, sammenliknet med σ_{kg} og σ_{bulk} fra dekonvoluttering av impedansspektre (venstre). Figuren viser også de tilhørende geometriske bulk- og korn grensekapasitansene som funksjon av invers temperatur (høyre).



Figur 7.4: Total ledningsevne (10 kHz) som funksjon av invers temperatur i fuktig oksygen og luft, sammenliknet med σ_{kg} og σ_{bulk} .

7.1.2 Tilpasning av 10 kHz-målinger til impedansmodell

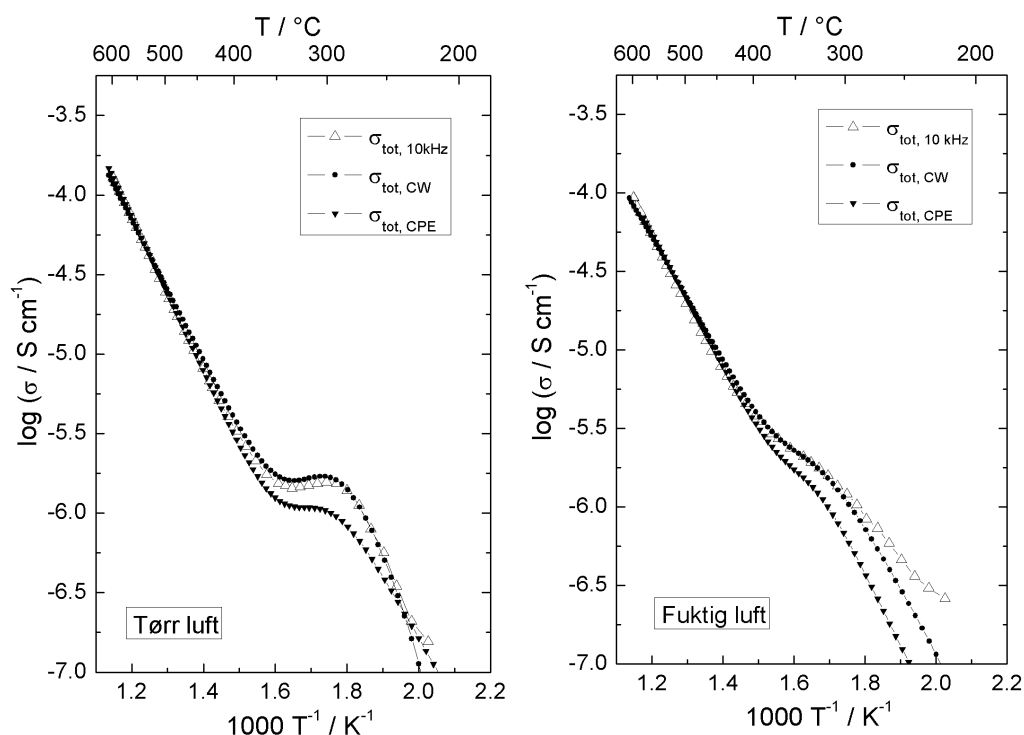
Fra de presenterte temperaturavhengighetene (se figur 7.1) og impedansspektrene (se figur 7.2), synes det klart at 'hoppet' i den totale ledningsevnen (10 kHz) kan ha sammenheng med en overgang fra σ_{kg} ved høyere temperaturer, mot σ_{bulk} ved lavere temperaturer. Dette synes å forekomme både i tørr og i fuktig atmosfære, men er mest markant i tørr. Denne observasjonen la grunnlaget for impedansmodellen beskrevet i oppgavens teoridel (se seksjon 2.3.5). I utledningen ble to utgaver av modellen beskrevet, der forskjellen utgjøres av hvordan den kapasitive delen av admittansen beskrives. I de to versjonene beskrives de kapasitive delene av bulk- og korngrenseadmittansene ved henholdsvis CPE-elementer (CPE-modell) eller ved Curie-Weiss avhengige kapasitanser (CW-modell). Ettersom de målte temperaturavhengighetene forelå som admittans (G+B), ble disse for enkelhets skyld konvertert til motstander gjennom relasjonen:

$$R = \frac{G}{G^2 + B^2} \quad (7.1)$$

Selve tilpasningen ble gjort ved hjelp av programmet *TableCurve 2D* [113]. Som kan sees fra utledningen av modellene, inneholder begge modellene 8 ukjente variable. Ved tilpasninger til eksperimentelle data bør antall frie variable begrenses til det nødvendige, ettersom 'alt' kan tilpasses dersom et tilstrekkelig antall frie variable inkluderes i modellen. Tilpasning av de presenterte temperaturavhengighetene resulterte følgelig i et sett verdier for de frie variablene for hver modell. Disse ble igjen benyttet til å genere temperaturavhengigheter for totalledningsevnen ved 10 kHz, tilsvarende de målte temperaturavhengighetene. Dette ble gjort ved hjelp av C++-programmet i vedlegg B.

Tilpasninger ble utført for temperaturavhengighetene i tørr og fuktig luft og oksygen, og dataene ble begrenset til måldata over faseovergangen (600-230 °C).

Figur 7.5 viser totalledningsevnen (10 kHz) som funksjon av invers temperatur i tørr og fuktig luft tilpasset de to modellene. Dette viser at CPE-modellen beskriver ledningsevnen i de ulike atmosfærene relativt dårlig. Ved de høyeste temperaturene er avviket minimalt, men dette øker betraktelig for de laveste temperaturene. Dette kan forklares med det faktum at PbZrO_3 er i en paraelektrisk tilstand over ca. 230 °C. Følgelig minker den relative dielektrisitetskonstanten (og dermed kapasitansen) med økende temperatur. Endringen blir derimot mindre dess høyere temperaturen er, hvilket forklarer hvorfor CPE-modellen gir en relativt god tilpasning ved de høyeste temperaturene. CW-modellen beskriver derimot ledningsevnen i tørr atmosfære tilfredsstillende ved alle temperaturer over faseovergangen. Ved de lavere temperaturene i fuktig atmosfære avviker derimot tilpasningen markant fra måldataene også for denne modellen.



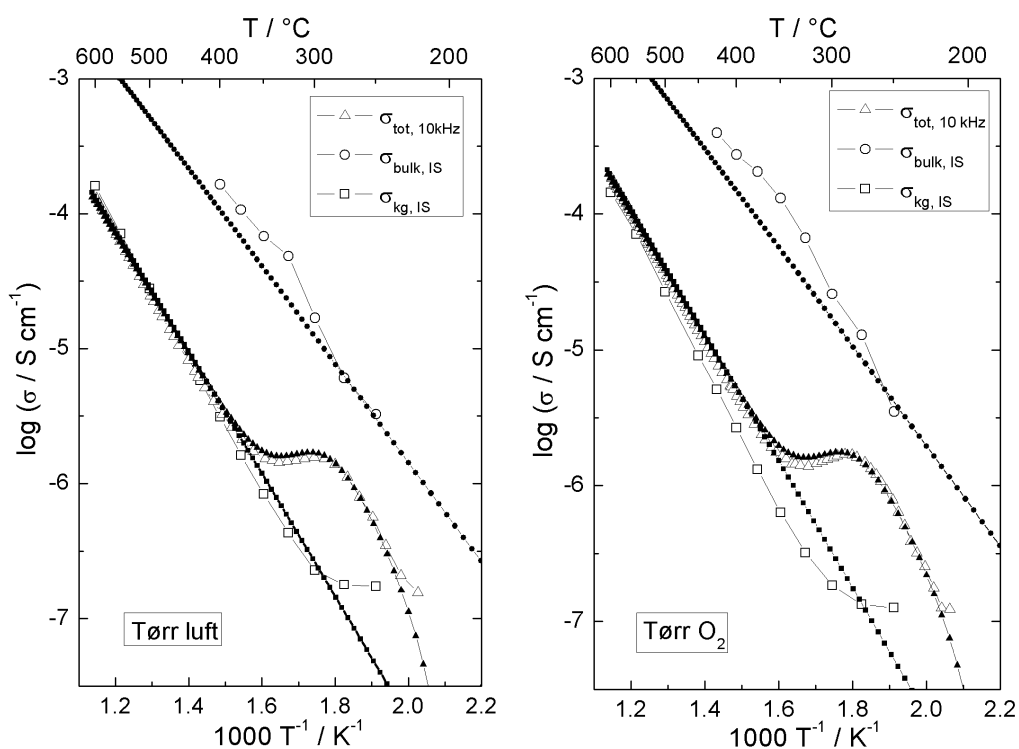
Figur 7.5: Total ledningsevne (10 kHz) som funksjon av invers temperatur i tørr (venstre) og fuktig (høyre) luft, forsøkt tilpasset de to impedansmodellene beskrevet i oppgavens teoridel.

Fra de tilpassede parametrene for CW-modellen (se tabell 7.5) ble det også generert temperaturavhengigheter for σ_{bulk} og σ_{kg} i tørr oksygen og luft. I figur 7.6 er de beregnede ledningsevnene sammenliknet med 10 kHz-målingene (se figur 7.1) og resultatet av dekonvolutteringen av impedansspektrene (se figur 7.3). Dette viser at også de beregnede σ_{bulk} og σ_{kg} sammenfaller tilfredsstillende med de eksperimentelle. Videre observeres det at aktiveringsenergiene fra CW-modellen (se tabell 7.5) avviker noe fra aktiveringsenergiene oppnådd ved lineært tilpassing av de ulike ledningsevnene (se tabell 7.4). Avviket er lite, og vurderes som akseptabelt ettersom spesielt σ_{bulk} fra dekonvoluttering av impedansspektrene er underlagt noe usikkerhet. Til slutt bør det legges merke til at CW-modellen estimerer en Curie-temperatur for bulk på 199 og 185 °C i henholdsvis luft og oksygen, hvilket avviker noe fra litteraturverdien på rundt 230 °C. Av kapasitansene fra dekonvoluttering av impedansspektrene (se figur 7.3), sees det også at faseovergangen forekommer et sted mellom 200 °C og 250 °C. Avviket ansees som akseptabelt, ettersom faseovergangen er utelatt fra måledataene ved

tilpasningene. For korn grensene estimeres det derimot ingen faseovergang. De ovenfornevnte observasjonene støtter alle modellens validitet i tørr atmosfære.

Tabell 7.5: Ulike parametere oppnådd ved tilpasning av 10 kHz-temperaturavhengigheter i tørr luft og oksygen til Curie-Weiss-modellen.

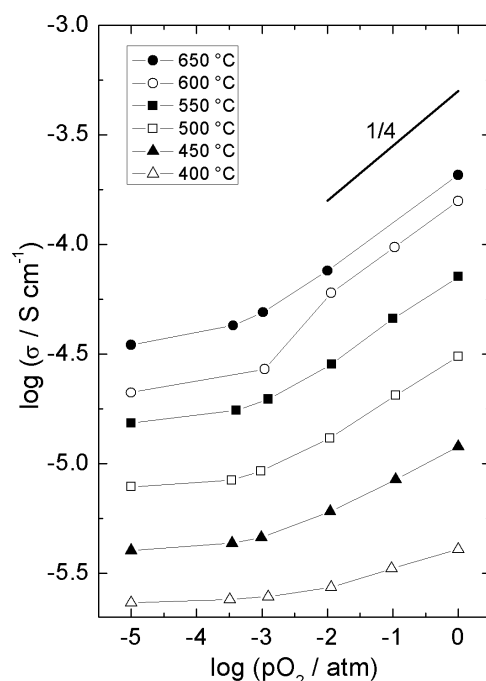
	Tørr Luft		Tørr O ₂	
	Bulk	Korngrenser	Bulk	Korngrenser
$\sigma_0 / \text{kS} \cdot \text{K cm}^{-1}$	43	37	64	76
$\Delta E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	74	92	75	95
$K_C / 10^5 \text{K}$	0.93	6.0	1.1	6.4
T_C / K	472	0	458	0



Figur 7.6: Total ledningsevne (10 kHz), samt σ_{bulk} og σ_{kg} fra dekonvoluttering av impedansspektre i tørr luft og oksygen (åpne symboler), sammenliknet med de beregnede ledningsevnene fra CW-modellen (fylte symboler).

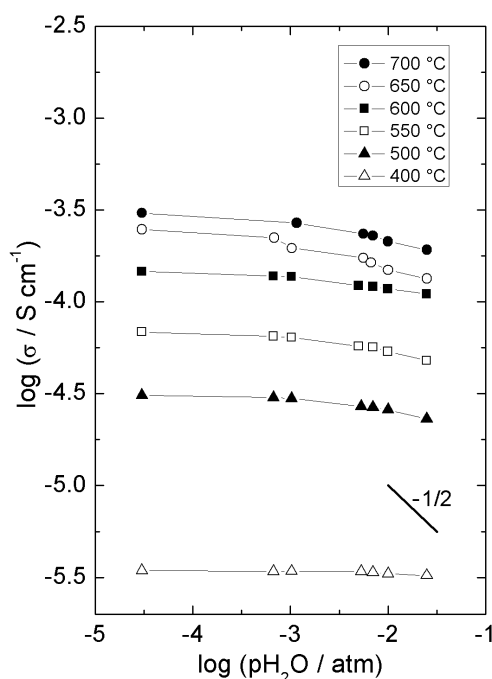
7.1.3 Ledningsevne som funksjon av p_{O_2} og $p_{\text{H}_2\text{O}}$

For temperaturavhengighetene presentert tidligere (se figur 7.1), observeres en markant forskjell mellom totalledningsevnen i oksygen, luft og argon. Dette kan gi oss mer nøyaktig informasjon om den dominerende defektsituasjonen i materialet, og ble følgelig studert nærmere ved å måle prøvens totalledningsevne (10 kHz) som funksjon av p_{O_2} ved ulike temperaturer, med $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.025 \text{ atm}$ (se figur 7.7). Av figuren fremgår det at prøvens ledningsevne øker med økende p_{O_2} . Ved de høyeste temperaturene og høyeste p_{O_2} , viser ledningsevnen tilnærmet en $p_{\text{O}_2}^{1/4}$ -avhengighet.



Figur 7.7: Total ledningsevne (10 kHz) som funksjon av p_{O_2} i fuktig atmosfære.

I temperaturavhengighetene observeres også en markant effekt av vanndamp over 200°C i både oksygen, luft og argon. Dette ble studert nærmere ved å måle prøvens ledningsevne (10 kHz) som funksjon av $p_{\text{H}_2\text{O}}$ i luft i temperaturintervallet $400\text{--}700^\circ\text{C}$ (se figur 7.8). Ved 400°C var ledningsevnen relativt uavhengig av $p_{\text{H}_2\text{O}}$. Ved temperaturer over dette, observeres derimot en markant $p_{\text{H}_2\text{O}}$ -avhengighet, i tråd med temperaturavhengighetene. Videre er avhengigheten størst for de høyeste $p_{\text{H}_2\text{O}}$.



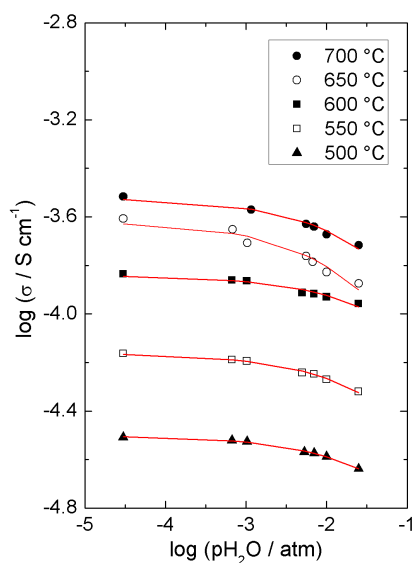
Figur 7.8: Total ledningsevne (10 kHz) som funksjon av $p_{\text{H}_2\text{O}}$.

7.1.4 Termodynamiske data for hydratisering

$p_{\text{H}_2\text{O}}$ -avhengighetene målt i temperaturintervallet 500–700 °C, ble tilpasset den forenklete ledningsevne modellen beskrevet i vedlegg A. Bakgrunnen for de antagelser og forenklinger som gjøres i modellen diskuteres i seksjon 8.1. Selve tilpasningen ble gjort i programmet *TableCurve 2D* [113]. Avhengighetene målt ved 400 °C ble utelatt grunnet bulk/korngrenseproblematikken ved lavere temperaturer (se seksjon 7.1.2). Ettersom akseptorkonsentrasjonen ($[Acc'] = 2[v_{\text{Pb}}'']$) i denne prøven er ukjent, ble $p_{\text{H}_2\text{O}}$ -avhengighetene tilpasset med tre forskjellige akseptorkonsentrasjoner. De tilpassede kurvene er sammenliknet med de eksperimentelle i figur 7.9, og viser kun små avvik ved alle temperaturene. Tabell 7.6 gjengir de oppnådde likevektskonstantene for hydratiseringsreaksjonen. Som kan sees av tabellen, observeres ingen klar temperaturavhengighet for K_{hydr} . Hydratiseringsentalpien ble derfor beregnet for de enkelte temperaturene ved å anta en konstant hydratiseringsentropi, $\Delta S_{\text{hydr}} = -120 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, som kan forventes empirisk fra tap av et mol gass. Dette resulterer i et sett hydratiseringsentalpier for de ulike temperaturene og de ulike akseptorkonsentrasjonene.

Tabell 7.6: Termodynamiske data for hydratisering av PbZrO_3 .

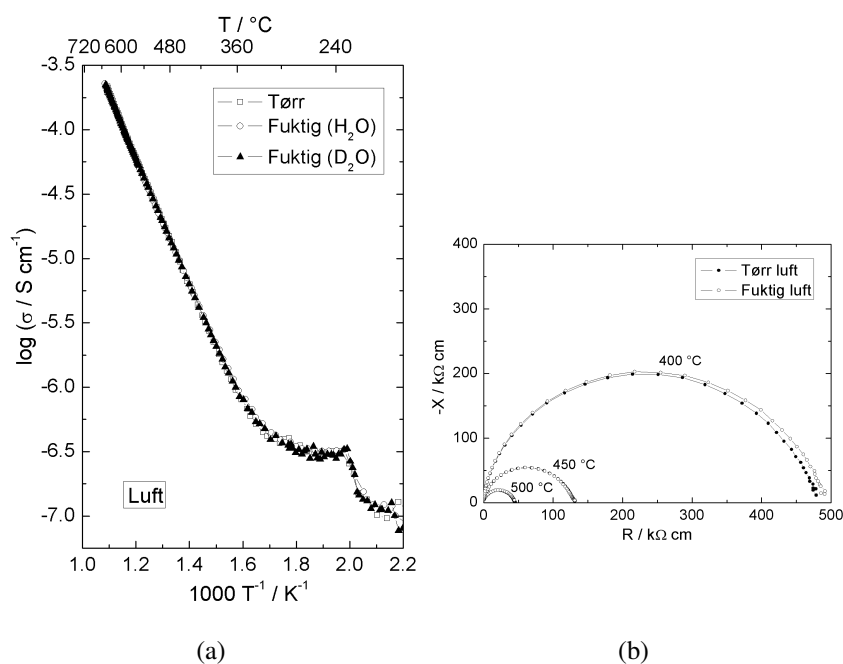
	[Acc'] = 0.04		[Acc'] = 0.1		[Acc'] = 0.2	
T / °C	K_{hydr}	$\Delta H_{\text{hydr}} / \text{kJ mol}^{-1}$	K_{hydr}	$\Delta H_{\text{hydr}} / \text{kJ mol}^{-1}$	K_{hydr}	$\Delta H_{\text{hydr}} / \text{kJ mol}^{-1}$
700	1.09	-118	2.73	-125	5.47	-131
650	2.09	-116	5.22	-123	10.44	-129
600	0.40	-98	0.99	-105	1.98	-110
550	0.63	-96	1.58	-102	3.16	-107
500	0.44	-88	1.11	-93	2.21	-98
Gjennomsnitt		-103 ± 13		-110 ± 14		-115 ± 14

**Figur 7.9:** Tilpasning av $p_{\text{H}_2\text{O}}$ -avhengigheter (10 kHz) for udopet PbZrO_3 til ledningsevne modellen beskrevet i vedlegg A.

7.2 Elektrisk karakterisering av Y-dopet PbZrO_3

7.2.1 Ledningsevne som funksjon av temperatur

Figur 7.10a viser prøvens ledningsevne som funksjon av invers temperatur i tørr og fuktig (H_2O og D_2O) luft målt ved 10 kHz. Ledningsevnene er omtrent identiske i de tre tilfellene, og alle kurvene flater ut ved lavere temperaturer. Utflatingen ser ut til å forekomme ved temperaturer rundt Curie-temperaturen til PbZrO_3 ($T_C=230^\circ\text{C}$). De beregnede aktiveringsenergiene for den lineære delen av kurvene er vist i tabell 7.7. Usikkerheten i verdiene er gitt som feilen ved lineærtilpasning til de ulike kurvene. Det ble også gjort impedansspektroskopi i tørr og fuktig luft ved ulike temperaturer (se figur 7.10b). Spektrene viser en liten forskjell mellom $R_{\text{tørr}}$ og R_{fuktig} , kun for den laveste temperaturen, hvilket er i samsvar med temperaturavhengighetene.



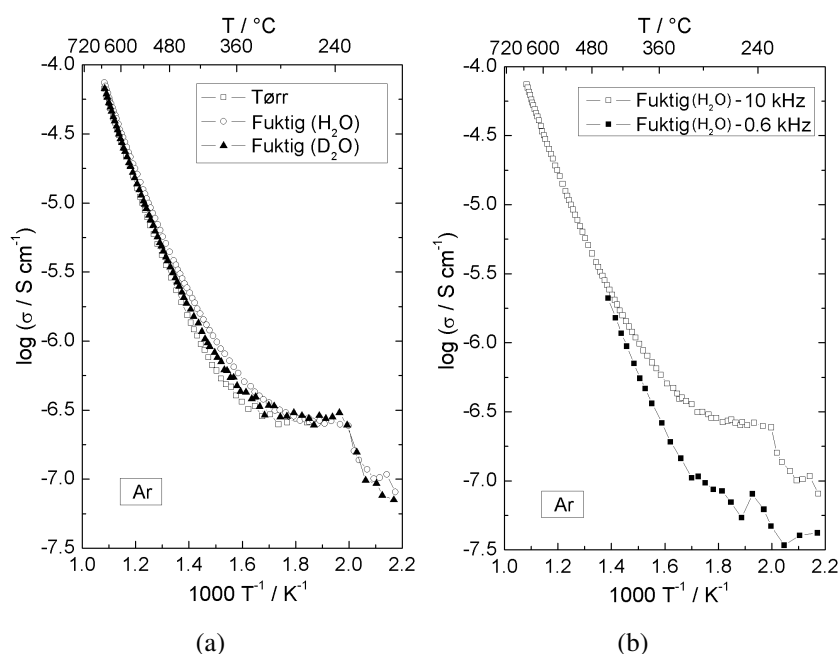
Figur 7.10: a) Total ledningsevne (10 kHz) som funksjon av invers temperatur i tørr og fuktig (H_2O og D_2O) luft. Dette ble målt med en avkjølingshastighet på $-24^\circ\text{C}/t$. b) Impedansspektre i tørr og fuktig luft ved ulike temperaturer.

Prøvens ledningsevne ble videre målt som funksjon av temperatur i tørr og fuktig (H_2O og D_2O) argon (se figur 7.11a). Figuren viser en liten, men markant forskjell mellom ledningsevnen i de tre atomsfærene. Også her flater kurvene ut ved lavere temperaturer. Utflatingen ble studert nærmere ved å sammenlikne

Tabell 7.7: Beregnede aktiveringsenergier for totalledningsevnen (10 kHz) i luft.

Atmosfære	$\Delta E_a / \text{kJ mol}^{-1}$
Tørr luft	99.5 ± 0.3
Fuktig (H_2O) luft	98.7 ± 0.3
Fuktig (D_2O) luft	99.8 ± 0.2

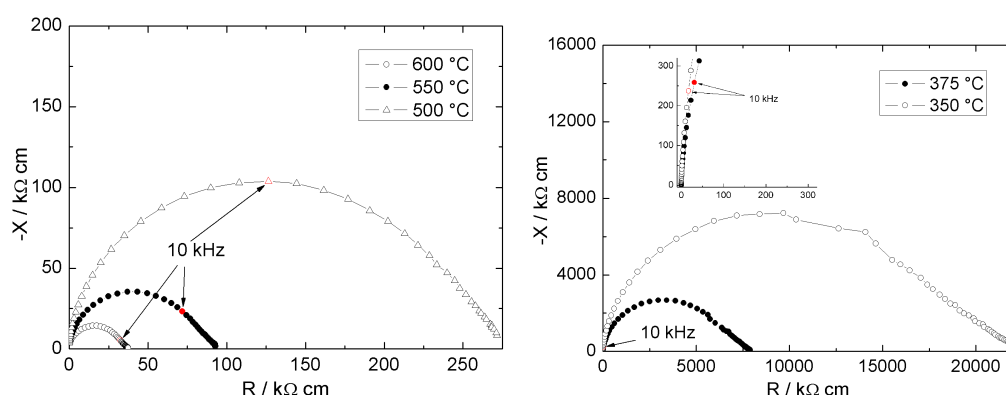
prøvens ledningsevne i fuktig argon målt ved 10 og 0.6 kHz (se figur 7.11b). Ledningsevnen målt ved 0.6 kHz flater ut ved noe lavere temperaturer.



Figur 7.11: a) Total ledningsevne (10 kHz) som funksjon av invers temperatur i ulike Ar-atmosfærer målt med en avkjølingshastighet på $-24^\circ\text{C}/t$. b) Sammenlikning av total ledningsevne i fuktig Ar målt ved 10 og 0.6 kHz.

Grunnet usikkerheten i 10 kHz-målingene ved lavere temperaturer, ble det utført impedansspektroskopi på prøven i intervallet $600 - 200^\circ\text{C}$ i tørr og fuktig argon. Spektre målt under ca. 400°C på HP4192A var preget av mye støy for de lavere frekvensene. Av den grunn ble Novocontrol Alpha-A benyttet under 400°C . Under 200°C var også spektre målt med Novocontrol preget av støy, og lot seg ikke dekonvolutere. Figur 7.12 viser impedansspektre målt ved noen utvalgte

temperaturer i tørr argon. Spektrene viser en stor halvsirkel ved høyere frekvenser, samt et mindre bidrag ved de lavere frekvensene. Videre observeres det at 10 kHz-punktet gradvis forflyttes over halvsirkelen ved endring i temperatur. Dette kan forklares med temperaturavhengigheten til den karakteristiske frekvensen til halvsirkelen (se seksjon 2.3.3). Ved de laveste temperaturene ligger 10 kHz-punktet svært nær y-aksen. Dette forklarer den observerte utfelingen i temperaturavhengighetene ved de laveste temperaturene, ettersom 10 kHz-punktet da i økende grad kun inneholder den kapasitive delen av impedansen. Spektrene ble videre dekonvolutert ved hjelp av ekvivalentkretsen $(R_1Q_1)(R_2Q_2)$. Resultatet av dekonvoluttering av enkelte spektre er vist i tabell 7.8. Kapasitansene for den store halvsirkelen er av en slik størrelse at de sannsynligvis kan tilskrives prøvens bulk. Det bør her trekkes frem at det for den udopede prøven kun ble observert små forskjeller mellom bulk og korngrensekapasitansene. Dette kan derfor alene ikke benyttes som argument for at den målte kapasitansen tilhører bulkbidraget. Derimot synes kapasitansen for det lille bidraget ved de lavere frekvensene å være av en slik størrelse at bidraget muligens kan tilegnes korngrensene. Følgelig er det rimelig å anta at den store halvsirkelen faktisk representerer materialets bulk. Kun deler av bidraget ved de lavere frekvensene lot seg tilpasse, og det er mulig at deler av dette bidraget også representerer bidrag fra elektrodeprosesser.



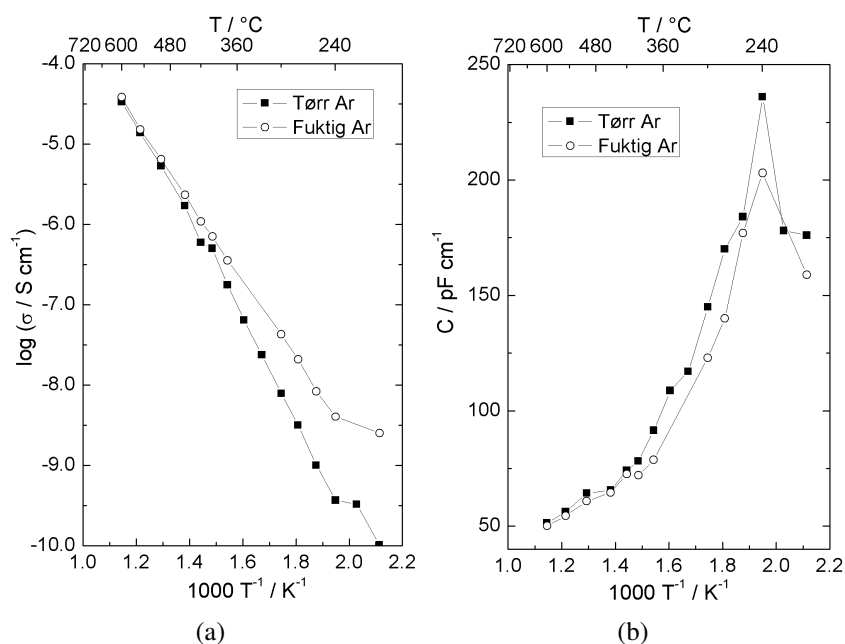
Figur 7.12: Impedansspektre ved ulike temperaturer i tørr argon. Spektrene til venstre er målt med HP4192A, mens spektrene til høyere er målt med Novocontrol Alpha-A.

Figur 7.13 viser henholdsvis prøvens ledningsevne og kapasitans som funksjon av invers temperatur i tørr og fuktig argon fra dekonvoluttering av impedansspektrene. Ledningsevnen viser en klar Arrheniustype temperaturavhengighet over 240 °C i både tørr og fuktig argon. I tørr argon sees en tilsynelatende overgang rundt 420 °C, hvor stigningstallet endres noe. Aktivierungsenergien i de ulike tilfellene er

Tabell 7.8: Resultat av dekonvoluttering av enkelte impedansspektre i tørr argon.

T / °C	R ₁ / Ω cm	n ₁	C ₁ / pF cm ⁻¹	R ₂ / Ω cm	n ₂	C ₂ / nF cm ⁻¹
600	$3.0 \cdot 10^4$	0.94	51	$7.6 \cdot 10^3$	0.65	3.5
500	$1.9 \cdot 10^5$	0.95	64	$8.1 \cdot 10^4$	0.86	0.87
375	$5.7 \cdot 10^6$	0.92	92	$2.1 \cdot 10^6$	0.70	4.1

vist i tabell 7.9. Videre sees at prøvens kapasitans øker med minkende temperatur og øker mot en skarp topp omkring T_C , i samsvar med målingene på den udopede prøven. Temperaturavhengigheten er derimot mer markant for denne prøven, og faseovergangen forekommer et sted mellom 220 °C og 240 °C. Under T_C faller igjen kapasitansen. Kun nær T_C observeres en liten forskjell mellom kapasitansen i tørr og fuktig atomsfære, men dette kan også kun være et resultat av usikkerheten i dekonvolutteringen av impedansspektrene.

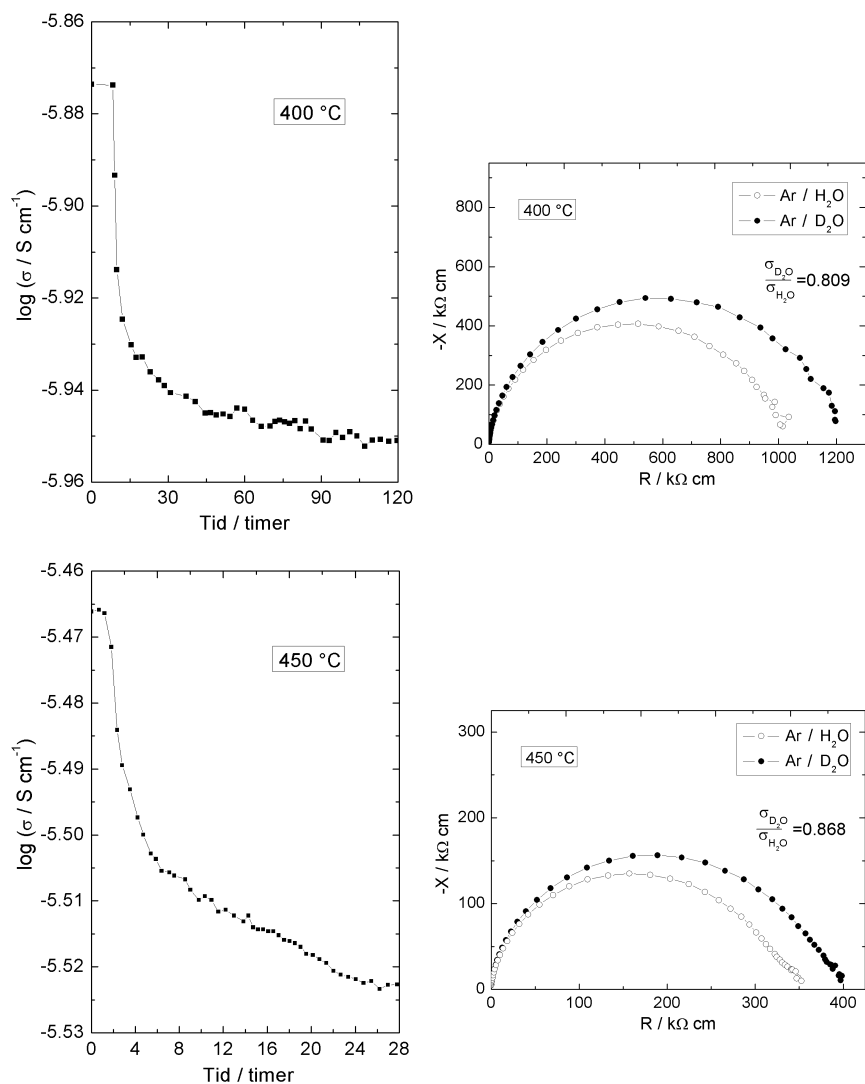
**Figur 7.13:** Ledningsevne (a), samt geometrisk kapasitans (b) som funksjon av invers temperatur i tørr og fuktig argon i temperaturintervallet 600-200 °C fra dekonvoluttering av impedansspektre.

De presenterte temperaturavhengighetene viste i tillegg en liten forskjell mellom

Tabell 7.9: Aktiveringsenergier for ledningsevnen fra dekonvoluttering av impedansspektre i tørr og fuktig argon.

Atmosfære	ΔE_a / kJ mol ⁻¹
Tørr Ar, lav temperatur	131.2 ± 1.1
Tørr Ar, høy temperatur	113 ± 4
Tørr Ar, samlet	125.0 ± 1.7
Fuktig Ar	99.2 ± 0.8

ledningsevnene målt i argon fuktet med H₂O og D₂O (se figur 7.11a). Dette ble studert nærmere ved likevektsmålinger i de to tilfellene ved 400 °C og 450 °C (se figur 7.14). Igjen observeres økende forskjell mellom $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ og $\sigma_{\text{D}_2\text{O}}$ ved minkende temperaturer.

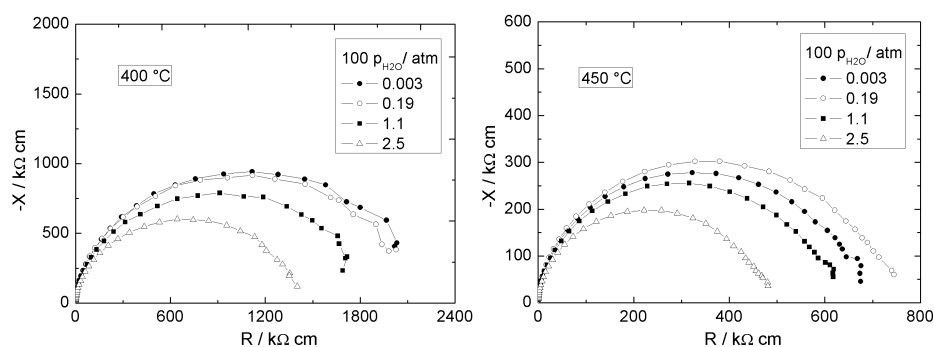


Figur 7.14: Total ledningsevne (5 kHz) som funksjon av tid ved endring av atomsfæren fra argon med $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.025 \text{ atm}$, til argon med $p_{\text{D}_2\text{O}} = 0.025 \text{ atm}$ ved 400 °C og 450 °C (venstre), samt impedansspektre målt ved likevekt i de to atmosfærene (høyre).

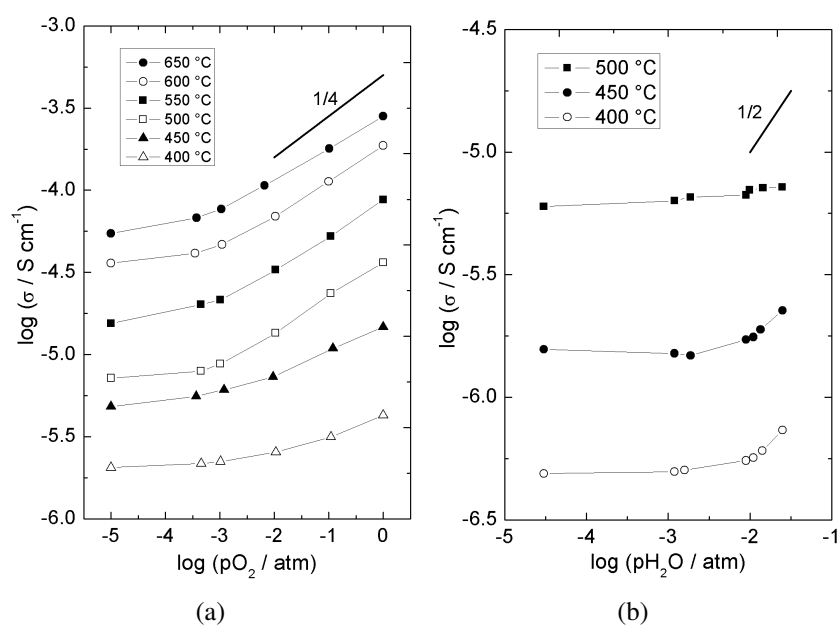
7.2.2 Ledningsevne som funksjon av p_{O_2} og p_{H_2O}

I temperaturavhengighetene presentert tidligere (se figur 7.10a og 7.11a) sees en markant forskjell mellom ledningsevnen i luft og argon. Det ble derfor gjort impedansspektroskopi som funksjon av p_{O_2} ved $p_{H_2O} = 0.025$ atm ved ulike temperaturer, hvilket er vist i figur 7.16a. Dette viser at prøvens ledningsevne øker med økende p_{O_2} . Avhengigheten øker med økende temperatur og p_{O_2} . Ved de høyeste temperaturene og høyeste p_{O_2} , viser ledningsevnen en tilnærmet $p_{O_2}^{1/4}$ -avhengighet.

Videre ble det også observert økende forskjell mellom ledningsevnen i tørr og fuktig argon under ca. 500 °C. Det ble derfor utført impedansspektroskopi som funksjon av p_{H_2O} i argon ved 500, 450 og 400 °C. Figur 7.15 viser utvalgte impedansspektre som funksjon av p_{H_2O} ved henholdsvis 400 og 450 °C. Spektrene viser kun én halvsirkel og ble derfor tilpasset en ekvivalentkrets bestående av ett (RQ)-element. Resultatet av dekonvolutteringen av spektrene som funksjon av p_{H_2O} er vist i figur 7.16b. Effekten av p_{H_2O} er liten ved 500 °C men er mer markant for 450 og 400 °C, hvilket er i samsvar med temperaturavhengighetene.



Figur 7.15: Impedansspektre for Y-dopet $PbZrO_3$ som funksjon av p_{H_2O} i argon ved 400 °C og 450 °C.



Figur 7.16: a) Ledningsevne som funksjon av p_{O_2} ved forskjellige temperaturer, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.025 \text{ atm}$ b) ledningsevne som funksjon av $p_{\text{H}_2\text{O}}$ i argon.

Kapittel 8

Diskusjon

I dette kapittelet vil resultater oppnådd i oppgaven bli diskutert. Diskusjonen vil i første omgang hovedsakelig ta for seg de eksperimentelle resultater, før eksperimentelle og teoretiske hydratiseringsentalpier settes i sammenheng med litteraturen.

8.1 Defekter i PbZrO_3

Alle observerte atmosfæreavhengigheter for de to prøvene vil bli forklart ved betraktning av den fulle elektronøytraliteten:

$$p + 2[\text{v}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + [\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}] = [\text{Acc}'] + n \quad (8.1)$$

samt ved hjelp av de utledede Brouwerdiagrammene i oppgavens teoridel (se figur 2.1). I første omgang diskuteres resultatene for de høyeste temperaturene.

Begge prøvene viser en tilnærmet $p_{\text{O}_2}^{1/4}$ -avhengighet ved de høyeste p_{O_2} ved de høyeste temperaturene (se figur 7.7 og 7.16a). Dette tilsvare avhengighetene målt for PZT av eksempelvis Prisedsky et al. [14] og Boukamp et al. [56]. Avhengighetene indikerer at elektronøytraliteten kan forenkles til akseptorsentere (dvs. $\text{v}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}$ og/eller Y_{Zr}') kompensert av ioniske defekter:

$$2[\text{v}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + [\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}] = [\text{Acc}'] \quad (8.2)$$

Følgelig er elektronhullene minoritetsdefekter og konsentrasjonen øker med $p_{\text{O}_2}^{1/4}$ (se figur 7.7 og 7.16a). Dette støttes av at p_{O_2} -avhengighetene ikke viser tegn til utflating ved de høyeste p_{O_2} , selv ved de høyeste temperaturene. Grunnet høyere mobilitet for elektroniske enn ioniske defekter, dominerer dog elektronhullene ledningsevnen fullstendig ved høyere p_{O_2} . Ved de laveste p_{O_2} reduseres konsentrasjonen av elektronhull, og andre bidrag til ledningsevnen observeres. Utflatingen

kan forklares med et ionisk bidrag til ledningsevnen, som fremkommer ved tilstrekkelig reduksjon av konsentrasjonen av elektronhull med lave p_{O_2} . Tidligere studier på PZT har tilegnet dette bidrag fra oksygenionledningsevne [56]. Etter som det ikke observeres noen effekt av p_{H_2O} og p_{D_2O} ¹ ved høyere temperaturer i argon for begge prøver (se figur 7.1, 7.11a, 7.13a), er dette også en rimelig forklaring for $PbZrO_3$ ved høyere temperaturer. Fra Brouwerdiagrammene kan det også synes som utflatingen er begynnelsen på en overgang fra p- til n-ledningsevne. Det antas dog at de p_{O_2} som oppnås ved O_2/Ar -blandinger ikke er tilstrekkelig lave for å indusere denne overgangen i $PbZrO_3/PZT$ [14].

Reduksjonen i ledningsevnen med økende p_{H_2O} ved høye p_{O_2} og høye temperaturer (se figur 7.1 og 7.8) for den udopedede prøven, kan forklares med at økt konsentrasjon av protoner resulterer i redusert konsentrasjon av elektronhull (se likning 8.1), og følgelig en reduksjon i p-ledningsevnen. Altså viser materialet en overgang fra $[Acc'] = 2[v_O^{\bullet\bullet}]$ i tørr atmosfære, mot $[Acc'] = [OH_O^{\bullet}]$ i fuktig atmosfære. Den observerte p_{H_2O} -avhengigheten for p-ledningsevnen er mindre enn den teoretiske avhengigheten, $p_{H_2O}^{-1/2}$, for p-dominert ledningsevne ved defektsituasjonen $[Acc'] = [OH_O^{\bullet}]$. Dette indikerer at akseptorsentrene kun delvis kompenseres av protoner, $[Acc'] = [OH_O^{\bullet}] + 2[v_O^{\bullet\bullet}]$, selv i fuktig atmosfære. Det faktum at den observerte p_{H_2O} -avhengigheten ikke viser tegn til utflating ved de høyeste temperaturene, indikerer i tillegg en relativt eksoterm hydratiseringsentalpi for materialet. Dette diskuteres nærmere i seksjon 8.3.

Tilsvarende defektsituasjon er tilfelle for den akseptordopedede prøven. For denne prøven observeres derimot ingen/minimal effekt av p_{H_2O} i luft (se figur 7.10a). Økningen i ledningsevnen ved økende p_{H_2O} ved lavere temperaturer i argon (se figur 7.11a, 7.13a og 7.16b), indikerer derimot økende protonledningsevne ved økende p_{H_2O} . Dette støttes også av den observerte isotopeffekten ved lavere temperaturer (se figur 7.14). Den observerte p_{H_2O} -avhengigheten nærmer seg kun den teoretiske avhengigheten på $p_{H_2O}^{1/2}$ for protoner i området $[Acc'] = 2[v_O^{\bullet\bullet}]$, selv ved de høyeste p_{H_2O} . Dette indikerer at prøven absorberer lite protoner, og akseptorsentrene kompenseres hovedsakelig av oksygenvakanser, $[Acc'] = 2[v_O^{\bullet\bullet}]$, selv i fuktig atmosfære.

Ved lavere temperaturer viser begge prøver p_{O_2} -avhengigheter mindre enn den teoretiske avhengigheten for p-ledningsevnen (se figur 7.7 og 7.16a). Tilsvarende som ved lave p_{O_2} , indikerer dette et mer fremtredende ionisk bidrag i tillegg

¹Introduksjon av D i et materiale endrer vibrasjonsfrekvensene for O-H-oscillatoren i gitteret, og igjen den preeksonentielle faktoren til diffusjonskoeffisienten og ledningsevnen. Følgelig er isotopeffekt, altså $\sigma_{H_2O} \neq \sigma_{D_2O}$, et direkte bevis på protonledningsevne

til p-ledningsevne, som i litteraturen for PZT tilegnes bidrag fra oksygenioner [54, 55, 56]. Dette er delvis tilfelle for den dopede prøven, ettersom det ikke observeres effekt av $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{D}_2\text{O}}$ i luft (se figur 7.10). Som tidligere beskrevet observeres det i tillegg et lite, men økende bidrag fra protonledningsevne ved lavere temperaturer ved lave p_{O_2} (se figur 7.13a, 7.14 og 7.16b). De beregnede aktiveringsenergiene for ledningsevnen er derimot sammenliknbare i alle atmosfærene (se tabell 7.7 og 7.9) og av samme størrelse som aktiveringsenergien rapportert for p-ledningsevne i PbZrO_3 [48, 41, 49] og PZT [56]. Dette indikerer at ledningsevnen i den dopede prøven i hovedsak domineres av p-ledningsevne, også ved lavere temperaturer i fuktig atmosfære. Den udopedede prøven viser derimot en mer markant isotopeffekt ved alle p_{O_2} (se figur 7.1), og følgelig et større bidrag av protonledningsevne i fuktig atmosfære. De beregnede aktiveringsenergiene for σ_{bulk} og σ_{kg} i tørr atmosfære er sammenliknbare med litteraturverdiene for p-ledningsevnen i PbZrO_3 [48, 41, 49] og PZT [56]. Kun σ_{kg} synes å flate ut ved lavere temperaturer i fuktig atmosfære (se figur 7.4), som kan forventes ved overgang fra elektronisk til protondominert ledningsevne. Dette følges samtidig av en overgang mellom σ_{kg} og σ_{bulk} , og diskuteres nærmere i seksjon 8.2

Den dopede prøven viser, i tillegg til redusert opptak av protoner, en langt lavere bulkledningsevne enn den udopedede prøven (se figur 7.3 og 7.10). Dette kan forklares med forholdet mellom konsentrasjonen av akseptorsentere i de to prøvene:

$$[\text{Acc}'] = 2[\text{V}_{\text{Pb}}''] + [\text{Y}_{\text{Zr}}'] \quad (8.3)$$

Fra dette sees det at en gitt konsentrasjonen av Pb-vakanser vil ha en større effekt på konsentrasjonen av positive defekter enn en tilsvarende tilsatt konsentrasjon av en-verdige akseptordopanter. Begge prøver ble sintret i PbO-holdige atmosfærer for å redusere avdampningen av PbO, og følgelig dannelsen av Pb-vakanser (se seksjon 4.1 og 4.1.3. De observerte elektriske egenskaper indikerer derimot at dette ikke ble unngått. Dersom avdampningen delvis ble unngått for den dopedede prøven, burde den tilsatte akseptordopanten allikevel resultert i tilsvarende egenskaper som for den udopedede prøven. Følgelig indikerer dette at deler av den tilsatte dopantkonsentrasjonen ikke ble løst i materialets bulk. Dette støttes av at den dopedede prøven viser en Curie-temperatur nær litteraturverdien på ca. 230°C for udopet PbZrO_3 (se figur 7.13b), tilsvarende som den udopedede prøven (se figur 7.3). I motsetning viste Ujma et al. [50] at tilsetning av små mengder aliovalente dopanter i PbZrO_3 , reduserte Curie-temperaturen drastisk. En annen mulig forklaring er at dopanten er løst i bulk og at avdampningen av PbO var signifikant, men at deler av dopanten substituerer Pb i stedet for Zr. Dopanten vil da opptre i form av positive donorsentere, $\text{Y}_{\text{Pb}}^\bullet$, som igjen vil redusere konsentrasjonen av positive defekter. Basert på ioneradiene til de ulike atomene ($\text{Pb}^{2+} = 1.49 \text{ \AA}$ (CN=12), Zr^{4+}

$= 0.72 \text{ \AA}$ (CN=6) og $Y^{3+} = 0.90 \text{ \AA}$ (CN=6) [16]), antas det derimot at løseligheten av Y er større på Zr- enn på Pb-plass. Det kan spekuleres i om et signifikant underskudd av Pb muligens øker løseligheten av Y på Pb-plass i forhold til Zr-plass.

Ujma et al. [49] observerte en endring i aktiveringsenergien for p-ledningsevnen i PbZrO_3 rundt 450°C , og Seebeckmålingene indikerte en endring i ledningsmekanismen ved denne temperaturen. Det kan diskuteres om dette også observeres for den dopede prøven i tørr argon (se figur 7.13a og tabell 7.9). Dette indikerer muligens en overgangen mellom p-ledningsevne og ionisk ledningsevne (oksygenioner), eller en endring i den aktiverte transportmekanismen for p-ledningsevnen, som for PZT antas å være et resultat av assosiasjon mellom Pb^{2+} -ioner og elektronhull [52, 53]:



Raymond og Smyth [52] nevnte i tillegg at Pb-vakanser kan fungere som assosiasjonssteder for elektronhull:



Ettersom Pb-vakanser danner dypere akseptornivåer enn Pb-ioner, vil reduksjon av v_{Pb}' til v_{Pb}'' involvere en større aktiveringsenergi enn reduksjon av Pb^{3+} til Pb^{2+} . Assosiasjon mellom elektronhull og Pb-vakanser kan altså resultere i en endring i aktiveringsenergien for p-ledningsevnen ved en gitt temperatur. Dette støttes av DFT-beregningene utført i denne oppgaven, der det ble vist at v_{Pb}' er den mest stabile ladningstilstanden for v_{Pb}^q ved lave ferminivåposisjoner, altså i p-type PbZrO_3 (se figur 6.7).

8.2 Overgang mellom σ_{kg} og σ_{bulk} i udopet PbZrO_3

Ved lavere temperaturer viser totalledningsevnen (10 kHz) for den udopede prøven mange effekter (se figur 7.1). I seksjon 7.1.2 ble det vist at det observerte 'hoppet' i totalledningsevnen (10 kHz) i tørr atmosfære, beskrives godt av den presenterte impedansmodellen med Curie-Weiss-avhengige kapasitanser ('CW-modellen', se seksjon 2.3.5). I fuktig atmosfære var samsvaret med modellen derimot dårligere.

I tørr atmosfære kan 'hoppet' i totalledningsevnen (10 kHz) forklares med reduksjonen i den karakteristiske frekvensen, $\omega_0 = \frac{\sigma}{C}$, for bulk- og korngrensehalvsirkelen ved avtagende temperatur. Dette resulterer i at 10 kHz-punktet gradvis forflyttes fra korngrensehalvsirkelen mot bulkbidraget ved avtagende temperaturer (se figur 7.2). Altså gjenspeiler ledningsevnen målt ved 10 kHz, σ_{kg} ved høye

temperaturer, mens den ved lavere temperaturer i større grad gjenspeiler σ_{bulk} (se figur 7.3). Ved temperaturer svært nær T_C synes det derimot som totalledningsevnen (10 kHz) i tørr atmosfære igjen i økende grad gjenspeiler σ_{kg} . Dette kan ha sammenheng med endringen i temperaturavhengigheten til den karakteristiske frekvensen for bulk- og korngrensehalvsirkelen nær T_C . Godt over T_C kan det argumenteres for at endringen i hovedsak skyldes temperaturavhengigheten til ledningsevnen (Arrhenius), ettersom kapasitansen her endres relativt lite med temperaturen (Curie-Weiss avhengighet, se eksempelvis figur 7.3). Svært nær T_C er temperaturavhengigheten til kapasitansen større, og følgelig også bidraget til temperaturavhengigheten til den karakteristiske frekvensen. Videre viser bulkkapasitansen en mer markant temperaturavhengighet enn korngrensekapasitansen nær T_C (se figur 7.3), hvilket resulterer i at den karakteristiske frekvensen endres raskere for bulk enn for korngrensene nær T_C . Hvis så, vil igjen 10 kHz-punktet ligge i korngrensehalvsirkelen, og totalledningsevnen (10 kHz) representere σ_{kg} . Dette kan derimot ikke verifiseres, grunnet manglende impedansmålinger ved temperaturer nær T_C .

Overgangen er også tilfelle i fuktig atmosfære (se figur 7.1, 7.2 og 7.4). Den økende isotopeffekten (se figur 7.1) indikerer derimot at overgangen i tillegg følges av en overgang fra dominerende p-ledningsevne ved høyere temperaturer, til økende bidrag fra protonledningsevne ved lavere temperaturer. Ettersom kun én type ladningsbærer er inkludert i 'CW-modellen', forklarer denne observasjonen det dårlige samsvaret med 'CW-modellen' ved lavere temperaturer i fuktig atmosfære. Det faktum at σ_{bulk} minker, mens σ_{kg} øker med økende p_{H_2O} ved lave temperaturer (se figur 7.2, 7.3 og 7.4), indikerer at den observerte protonledningsevnen ved høyere p_{O_2} kan tilskrives σ_{kg} . σ_{bulk} domineres følgelig av p-ledningsevne også i fuktig atmosfære ved høye p_{O_2} og lavere temperaturer. Av dette kan det sluttet at σ_{bulk} viser en mer markant p_{O_2} -avhengighet enn σ_{kg} , hvilket kan forklare den observerte reduksjonen i 'hoppet' i totalledningsevnen (10 kHz) ved minkende p_{O_2} i tørr atmosfære (se figur 7.1)².

Den benyttede 'CW-modellen' for beskrivelse av 'hoppet' i totalledningsevnen (10 kHz) kunne vært forbedret ved inkludering av flere typer ladningsbærere i bulk og korngrensene (elektronhull og protoner), samt ved kombinasjon av Curie-Weiss-avhengige kapasitanser og CPE-elementer. Dette har blitt utelatt i denne oppgaven, grunnet det kjente uttrykket 'With enough parameters, one could fit an elephant'.

²Størrelsen på 'hoppet' i totalledningsevnen (10 kHz) bestemmes av forholdet mellom σ_{bulk} og σ_{kg}

8.3 Hydratiseringsentalpi for PbZrO_3

Den eksperimentelle hydratiseringsentalpien for PbZrO_3 ble beregnet ved kurvetilpasninger til $p_{\text{H}_2\text{O}}$ -avhengigheter for den udopede prøven (se seksjon 7.1.4). Tilpasningene ble gjort under antagelse om forenklet ledningsevnemodell (se vedlegg A). Det antas at elektronhullene er minoritetsdefekter og dominerer ledningsevnen ved høyere temperaturer, hvilket er vist å være tilfelle i materialet (se seksjon 8.1). Feilen denne antagelsen fører med seg, er derfor liten.

Ettersom konsentrasjonen av Pb-vakanser i prøven er ukjent, ble hydratiseringsentalpien beregnet med tre ulike vakanskonsentrasjoner, innenfor den maksimale ustøkiometrien på 9.8% rapportert av Holman og Fulrath [15]. Den gjennomsnittlige hydratiseringsentalpien for enkelte vakanskonsentrasjoner er gjengitt i tabell 8.1.

Tabell 8.1: Termodynamiske data for hydratisering av $\text{Pb}_{1-x}\text{ZrO}_{3-\delta}$ beregnet med ulike $[v_{\text{Pb}}'']$.

$[v_{\text{Pb}}'']$	$\Delta H_{\text{hydr}} / \text{kJ mol}^{-1}$
0.02	-103 ± 13
0.05	-110 ± 14
0.10	-115 ± 14

Prøven ble sintret i PbO-holdig atmosfære, og EDS-analyse av prøven indikerte kun et lite Pb-underskudd (se seksjon 4.1.3). Det kan derfor antas at hydratiseringsentalpien beregnet for det minste Pb-underskuddet, $\Delta H_{\text{hydr}} = -103 \pm 13 \text{ kJ mol}^{-1}$, er den mest representative eksperimentelle verdien for materialet.

Gjennom impedansmålinger (se figur 7.2) og påfølgende kurvetilpasninger til 10 kHz-målingene (se seksjon 7.1.2), ble det vist at den målte totalledningsevnen (10 kHz) gjenspeiler σ_{kg} ved høyere temperaturer (se seksjon 8.2). Følgelig gjenspeiler også de målte $p_{\text{H}_2\text{O}}$ -avhengighetene σ_{kg} , og igjen hydratisering av korngrensene i PbZrO_3 . Grunnet opphopning av ladninger, og dannelse av *space-charge lag* i korngrensene, kan det diskuteres om den benyttede defektmodellen for tilpasning $p_{\text{H}_2\text{O}}$ -avhengighetene er plausibel (se vedlegg A). Det antas at defekter med lik ladning påvirkes likt i space-charge-laget, slik at konsentrasjonsforholdet mellom defektene er det samme i bulk og korngrenser [114]. Et annet moment er det faktum at konsentrasjonen av akseptorsentere (kationvakanser) kan være ulik i bulk og korngrenser. Tabell 8.1 viser at endringen i den beregnede hydratiseringsentalpien mellom de ulike vakanskonsentrasjonene, er tilsvarende usikkerheten

ved kurvetilpasning av de ulike $p_{\text{H}_2\text{O}}$ -avhengighetene. Det er derfor rimelig å anta at den beregnede hydratiseringsentalpien for den minste vakanskonsentrasjonen også representerer hydratiseringsentalpien for bulk PbZrO_3 .

Den eksperimentelle hydratiseringsentalpien er sammenliknbar med hydratiseringsentalpien beregnet for ellers defektfri, ortorombisk PbZrO_3 , -75 kJ mol^{-1} ($c=1/32$), ved hjelp av DFT-beregninger i oppgaven (se seksjon 6.1). Hydratiseringen av PbZrO_3 er følgelig relativt eksoterm, og materialet inneholder hydrogen i form av protoner til moderate temperaturer (se figur 7.8 og 7.16b), i samsvar med degraderingsstudier av PZT [7, 60]. Protoner absorbert i PZT ved fremstilling av komponentene, kan følgelig fjernes fra strukturen ved etterbehandling ved temperaturer godt over 700°C (se figur 7.8), eller i hydrogenfattige atmosfærer (tørr, oksiderende) ved lavere temperaturer. Resultater oppnådd i oppgaven er derimot ikke tilstrekkelige for bestemmelse av OH_\bullet -defektenes innvirkning på materialets dielektriske egenskaper (se tabell 7.1 og 7.2, samt figur 7.13b).

8.4 DFT som et svart-boks-verktøy

I den teoretiske delen av oppgaven, ble dannelsesenergier for en rekke defekter i de fire AZrO_3 -perovskittene PbZrO_3 , BaZrO_3 , CaZrO_3 og SrZrO_3 beregnet ved hjelp av DFT-baserte grunntilstandsberegninger. Formålet med denne delen av oppgaven, var delvis å undersøke om slike beregninger kan benyttes som et svart-boks-verktøy i defektkjemistudier. Ettersom DFT er en grunntilstandsteori (se seksjon 2.4.2), representerer de beregnede energidifferansene forandringen i systemenes totalenergi ved introduksjon av defekter ved 0 K. For sammenlikning med eksperimentelt bestemte defektsituasjoner, må altså partialtrykk- og temperaturavhengigheter for de kjemiske potensialene av de ulike gassene som inngår i likevektene (se seksjon 5.2) tas i betraktning. Grunnet tidsbegrensninger, har dette blitt utelatt i denne oppgaven. Entalpidelen av det kjemiske potensialet til vann, $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$, endres derimot lite mellom 0 K og standardtilstanden. Hovedfokus er derfor lagt på sammenlikning av de beregnede hydratiseringsentalpiene for de utvalgte AZrO_3 -perovskittene med eksperimentelle litteraturverdier.

Tabell 8.2 gjengir de teoretiske og den eksperimentelle hydratiseringsentalpien oppnådd i denne oppgaven, samt litteraturverdier hentet fra oppgitte referanser. De teoretiske verdiene er gjengitt for de laveste defektkonsentrasjonene av de ulike systemene.

Tabellen viser at den teoretiske verdien for BaZrO_3 beregnet i oppgaven er noe

Tabell 8.2: Sammenlikning av teoretiske og eksperimentelle hydratiseringsentalpier for de fire ABO_3 -perovskittene ($A=Ca, Sr, Ba, Pb$).

	$\Delta H_{\text{hydr}}^{\text{DFT}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_{\text{hydr}}^{\text{Eksp}} / \text{kJ mol}^{-1}$
CaZrO_3	-147	-86.8 [69]
SrZrO_3	-120	-106.0 [70] -63.7 [69]
BaZrO_3	-66 -76 [11]	-80 [68] -88.8 [69] -75.7 [3]
PbZrO_3	-75	-103 ± 13

mindre eksoterm enn de eksperimentelle verdiene. Verdien avviker i tillegg noe fra den teoretiske verdien beregnet av Björketun et al. [11] med tilsvarende beregningsmetode som den benyttet i denne oppgaven. For SrZrO_3 og CaZrO_3 finnes det kun et begrenset antall eksperimentelle verdier, hvilket gjør bestemmelse av det faktiske avviket vanskelig. For disse systemen avviker de teoretiske verdiene markant fra de eksperimentelle verdiene oppgitt av Smith [69]. For SrZrO_3 samsvarer den teoretiske verdien derimot bedre med resultatet fra Schober et al. [70]. Den teoretiske verdien for PbZrO_3 avviker også noe fra den eksperimentelle verdien bestemt i denne oppgaven (se seksjon 8.3).

Felles for de eksperimentelle hydratiseringsentalpiene er at de alle er målt indirekte via kurvetilpasning av eksempelvis TG eller ledningsevнемålinger. Derfor er også disse underlagt usikkerheter, noe som illustreres godt av avviket mellom de to eksperimentelle hydratiseringsentalpiene oppgitt for SrZrO_3 . Satt i sammenheng med dette, synes avvikene mellom de teoretiske og eksperimentelle hydratiseringsentalpiene som akseptable. Nærmere diskusjon av mulige korrelasjoner mellom ΔH_{hydr} og ulike materialspesifikke parametere presenteres i avsnitt 8.5.

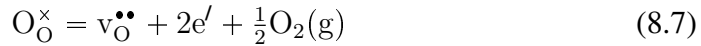
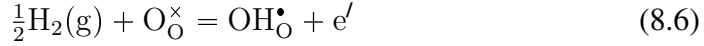
Oppsummert viser resultatene i oppgaven at DFT-baserte defektberegninger på perovskitter, gir hydratiseringsentalpier sammenliknbare med eksperimentelle resultater. Grunnet den raskt økende tilgjengelige regnekraften for tungregning, representerer DFT-baserte defektberegninger et raskt, og 'billig' alternativ til eksperimentelle metoder for bestemmelse av eksempelvis hydratiseringsentalpier. Det bør igjen trekkes frem at god kvalitet på beregningsresultatene, forutsetter beregninger på grunntilstandsstrukturene av de ulike systemene (se seksjon 5.3.3). Resultatene oppnådd i oppgaven kunne muligens vært forbedret ved å ta hensyn

til temperatureffekter, underbinding av ulike gassmolekyler ³, samt benyttelse av større superceller i beregningene.

8.5 Hydratisering av ABO_3 -perovskitter

Et mål med oppgaven var å undersøke mulige korrelasjoner mellom hydratisering-sentalpiene for ABO_3 -perovskitter, og ulike materialspesifikke parametere. Dette vil bli diskutert ut fra den eksperimentelle og teoretiske verdien for $PbZrO_3$, samt de teoretiske verdiene for jordalkalieperovskittene oppnådd i oppgaven.

I den teoretiske delen av oppgaven ble også dannelsesenergiene for de ulike defektene som inngår i hydratiseringslikevekten, OH_O^\bullet og $v_O^{\bullet\bullet}$, beregnet separat ut fra likevektene:



Ettersom hydratiseringslikevekten kan sees på som sammensatt av likevektene i likning 8.6 og 8.7, kan hydratiseringsentalpien beskrives som $\Delta H_{hydr} = 2\Delta E_{OH_O^\bullet}^f - \Delta E_{v_O^{\bullet\bullet}}^f - \Delta E^f(H_2O)$ ⁴. Betraktning av trender for de ulike defektene kan derfor muligens belyse 'hydratiseringsproblemet' ytterligere. Tabell 8.3 viser beregnede ΔH_{hydr} , $\Delta E_{OH_O^\bullet}^f$, $\Delta E_{v_O^{\bullet\bullet}}^f$, OH- og hydrogenbindingslengder, samt mulige korrelasjonsparametere for de ulike perovskittene.

Tabell 8.3: Dannelsesenergier for $\Delta E_{OH_O^\bullet}^f$ og $\Delta E_{v_O^{\bullet\bullet}}^f$ med $\mu_e = \epsilon_{VBM}$ for de største supercellene av hvert system, avstanden mellom H og de to nærmeste O-atomene (dvs. O i OH-defekten og i hydrogenbindingen), samt mulige korrelasjonsparametere.

	ΔH_{hydr} kJ mol ⁻¹	$\Delta E_{OH_O^\bullet}^f$ eV	d_{O-H} Å	d_{O--H} Å	$\Delta E_{v_O^{\bullet\bullet}}^f$ eV	R_A Å	ΔX_{B-A}	ρ_O mol cm ⁻³
CaZrO ₃	-147	-1.79	1.023	1.611	0.46	1.34	0.18	0.0771
SrZrO ₃	-120	-1.54	0.992	2.019	0.69	1.44	0.23	0.0722
PbZrO ₃	-75	-1.32	0.985	2.153	0.65	1.49	-0.33	0.0697
BaZrO ₃	-66	-1.22	0.979	2.248	0.76	1.61	0.25	0.0681

Kreuer [1] nevnte at hydratiseringsentalpien for perovskitter domineres av dannelsesenergien for protoniske defekter, mens dannelsesenergien for oksygenvakanser

³GGA-PW91, en liknende GGA-funksjonal som den benyttet i denne oppgaven (GGA-PBE), underestimerer μ_{H_2O} med 0.09 eV [31]

⁴ $\Delta E^f(H_2O)$ ble beregnet til -2.52 eV

er liten. Hvis dette er tilfelle, er hydratiseringsentalpien i hovedsak bestemt av basisiteten til oksygenionene, og altså elektronegativiteten til kationene. I korrelasjonen presentert av Norby et al. [2] ble følgende sammenheng funnet mellom ΔH_{hydr} og $\Delta X_{\text{B-A}}$:

$$\Delta H_{\text{hydr}} = 400\Delta X_{\text{B-A}} - 180 \quad (8.8)$$

Ut fra tabellen sees en klar trend i mer eksoterm hydratiseringsentalpi med avtagende kationradius, altså i retning Ba→Pb→Sr→Ca. Denne trenden er ikke i samsvar med tidligere studier av Kreuer [67, 68], hvor en trend i minkende stabilitet i retning Ba→Sr ble observert. Denne observasjonen var dog kun basert på data fra Ba- og Sr-perovskitter. Den observerte trenden for jordalkalieperovskittene er derimot i samsvar med korrelasjonen presentert av Norby et al. [2] (likning 8.8), ettersom hydratiseringsentalpien blir mer negativ med minkende forskjell i elektronegativitet mellom kationet på B- og A-plass. For PbZrO₃, hvor Pb er mer elektronegativt enn Zr, er $\Delta X_{\text{Zr-Pb}} = -0.33$. Korrelasjonen estimerer følgelig en hydratiseringsentalpi for PbZrO₃ på rundt -300 kJ mol⁻¹. Dette avviker mye fra den eksperimentelle og teoretiske hydratiseringsentalpien oppnådd i denne oppgaven, hvilket indikerer at korrelasjonen presentert av Norby et al. [2] ikke er universell. Det faktum at hydratiseringsentalpien for PbZrO₃ er relativt lik som for BaZrO₃, antyder derimot at hydratiseringsentalpien for ABO₃-perovskitter i stedet muligens kan korreleres med absoluttverdien av forskjellen i elektronegativitet mellom B- og A-kationet, $|\Delta X_{\text{B-A}}|$.

Tabellen viser videre at $\Delta E_{\text{OH}^\bullet}^{\text{f}}$ varierer med ca. 0.5 eV fra CaZrO₃ til BaZrO₃, mens $\Delta E_{\text{v}^\bullet}^{\text{f}}$ endres med ca. 0.3 eV. Følgelig er endringen i ΔH_{hydr} mellom CaZrO₃ og BaZrO₃ 0.3 eV mindre enn hva den ville vært dersom $\Delta E_{\text{OH}^\bullet}^{\text{f}}$ dominerte ΔH_{hydr} fullstendig. Disse resultatene er altså kun delvis i samsvar med Kreuers utsagn [1].

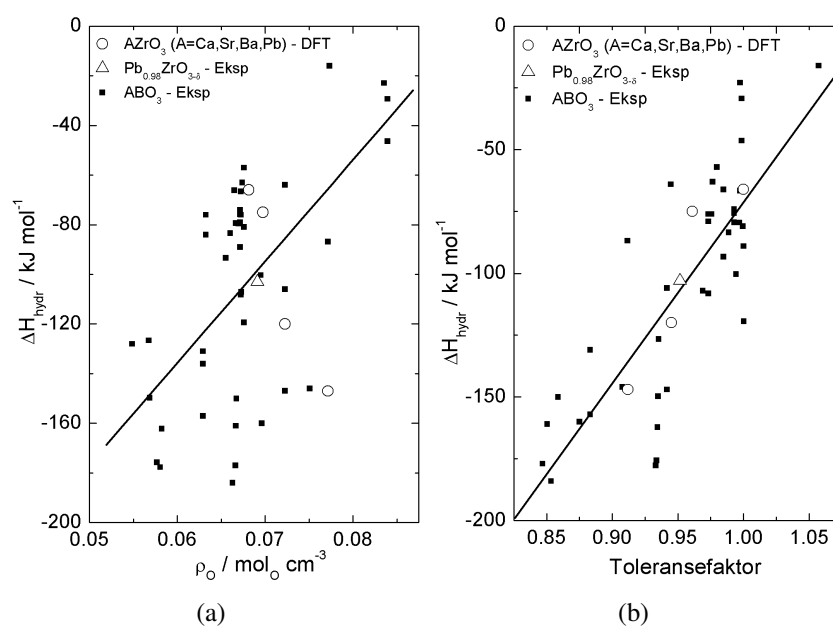
For $\Delta E_{\text{OH}^\bullet}^{\text{f}}$ observeres en klar trend i økende stabilitet i retning Ba→Pb→Sr→Ca, altså igjen med minkende A-kationradius. Denne trenden er tilsvarende som trenden observert for jordalkalieperovskittene av Shi et al. [79]. Dersom $|\Delta X_{\text{B-A}}|$ er den eneste innvirkende faktoren, burde de protoniske defektene derimot vært mindre stabile i PbZrO₃ enn i BaZrO₃. Den økende stabiliteten følges av en økende OH-bindingslengde i samme retning. Intuitivt kan det derimot forventes at de mest stabile protonene gir de sterkeste, og følgelig korteste OH-bindingene. Den økende stabiliteten følges i tillegg av en markant reduksjon i hydrogenbindingslengden fra Ba→Pb→Sr→Ca, hvilket kan forklare den økte OH-bindingslengden i samme retning. De ulike parametrene tilsynelatende avhengighet av A-kationradiusen kan igjen ha en sammenheng med oksygentettheten i materialet. Mindre kationer resulterer i et tettere oksyngitter, kortere O-

O-avstander og igjen kortere hydrogenbindinger. En mer rasjonell sammenheng er reduksjonen i Goldschmidts toleransefaktor for perovskittene med avtagende A-kationradius, fra rundt 1 for $BaZrO_3$ til 0.91 for $CaZrO_3$. Goldschmidts toleransefaktor er som kjent et mål på hvor 'godt' ionene i perovskittstrukturen passer sammen, og følgelig avviket fra den perfekte kubiske perovskittstrukturen [104]. Mens $BaZrO_3$ er kubisk, er de andre ortorombiske ved lavere temperaturer (se seksjon 3.1.1 og 3.4). Det økende avviket fra $t=1$ resulterer i signifikant tilting av ZrO_6 -oktaedrene i de ortorombiske systemene, hvilket igjen reduserer enkelte interoktaedriske O-O-avstander betraktelig. Dette resulterer i dannelse av kortere interoktaedriske hydrogenbindinger (se figur 6.2, 6.10, 6.13 og 6.15) med avtagende toleransefaktor. Kortere hydrogenbindinger vil igjen stabilisere de protoniske defektene, ettersom den positive ladningen fra protonet da i økende grad kompenseres av elektrontettheten assosiert med de to nærmeste oksygenionene, i stedet for kun nærmeste nabo.

Trenden for dannelse av oksygenvakanser er noe mer uklar. Det bør i denne sammenheng igjen trekkes frem at det er usikkert om dannelsesenergiene for oksygenvakansene er fullstendig konvergente med hensyn på størrelsen av den benyttede supercellen for de ulike systemene. I motsetning til dårlig representasjon av gassmolekyler, som kun introduserer systematiske feil, kan denne usikkerheten endre rekkefølgen av ΔE_{vO}^f for de ulike systemene. Usikkerheter til tross, sees en trend i økende stabilitet for oksygenvakanser i retning $Ba \rightarrow Pb, Sr \rightarrow Ca$, tilsvarende som for dannelse av protoniske defekter. Denne observasjonen indikerer at systemer med de mest stabile protoniske defektene samtidig gir de mest stabile oksygenvakansene. Dette indikerer igjen at stabiliteten av de to defektene kan korreleres med liknende materialparametere, dog muligens av ulike årsaker. Dannelse og eliminering av oksygenvakanser, eller reduksjon og oksidasjon av et materiale, kan sees på som en syre/base-reaksjon ettersom elektronpar overføres mellom oksygenionet og de omliggende kationene. Følgelig kan det antas at perovskittene med de mest basiske oksygenionene reduseres lettest, og igjen danner de mest stabile oksygenvakansene. Altså kan ΔE_{vO}^f også muligens korreleres til $|\Delta X_{B-A}|$. Hvis så er tilfelle, burde oksygenvakansene igjen vært mindre stabile i $PbZrO_3$ enn i $BaZrO_3$. Den tilsynelatende, klare sammenhengen mellom stabiliteten av oksygenvakanser og kationradiusen kan muligens forklares med sammenhengen mellom tettheten til oksygen gitteret og stabiliteten av oksygenvakanser observert for de sjeldne jordartene av Norby og Larring [115, 65]. For disse oksidene ble det blant annet konkludert med at de tetteste oksygen gitterene med de sterkeste bindingene, ga de minst stabile oksygenvakansene. Dette er ikke i samsvar med resultatene oppnådd i denne oppgaven, der $CaZrO_3$, med det tetteste oksygen gitteret danner de mest stabile oksygenvakansene. En annen mulig forklaring på sammenhengen mellom stabiliteten av oksygenvakanser og størrelsen på A-kationet er,

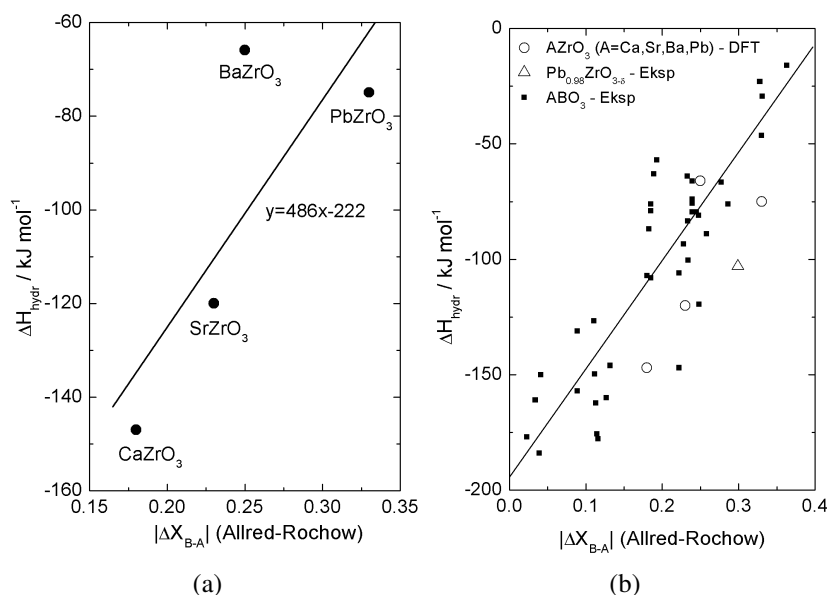
som nevnt av Kreuer [67], at termodynamikken til gitteret og igjen stabiliteten av oksygenvakanser, kan relateres til Goldschmidts toleransefaktor.

Disse resultatene indikerer at både $\Delta E_{\text{OH}_2}^f$ og $\Delta E_{\text{v}_\text{O}}^f$ og altså ΔH_{hydr} , er direkte avhengige av størrelsen på kationene i perovskittstrukturen. Størrelsen på kationene kan igjen relateres til parametere som den molare oksygentettheten i materialene, og Goldschmidts toleransefaktor. Korrelasjoner mellom disse parametrene og hydratiseringsentalpien er tidligere blitt forsøkt av Norby [116]. Figur 8.1a viser at hydratiseringsentalpiene oppnådd i denne oppgaven til en viss grad korrelerer med den molare oksygentettheten. For de rundt 40 andre perovskittene inkludert i plottet, synes trenden derimot å være motsatt. Følgelig kan det konkluderes med at oksygentettheten ikke er den dominerende korrelasjonsparameteren for ΔH_{hydr} . Av figur 8.1b fremgår det at hydratiseringsentalpien på den annen side korrelerer bedre med toleransefaktoren for de ulike perovskittene, både for resultatene oppnådd i denne oppgaven, samt for de rundt 40 andre perovskittene [116].



Figur 8.1: Teoretiske og eksperimentelle hydratiseringsentalpier oppnådd i oppgaven, samt fra Norby [116], plottet mot den molare tettheten til oksygen gitteret (a) og mot den vektete toleransefaktoren for perovskittene (b).

Som tidligere nevnt, synes hydratiseringsentalpien også å kunne relateres til absoluttverdien av forskjellen i elektronegativitet mellom B- og A-kationet i struk-



Figur 8.2: a) ΔH_{hydr} for de fire $AZrO_3$ -perovskittene ($A = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$) oppnådd ved DFT-beregninger plottet mot $|\Delta X_{B-A}|$ b) Sammenlikning av de teoretiske hydratiseringsentalpiene, samt den eksperimentelle verdien for understøikiometrisk PbZrO_3 med eksperimentelle verdier for rundt 40 ABO_3 -perovskitter fra Norby [116].

turen. I figur 8.2a er en slik korrelasjon vist for de teoretiske hydratiseringsentalpiene beregnet i dette oppgaven. Figuren viser en trend sammenliknbar med korrelasjonen presentert av Norby et al. (likning 8.8) [2]:

$$\Delta H_{\text{hydr}} = 482 |\Delta X_{B-A}| - 222 \quad (8.9)$$

Trenden er grov, og konklusjoner basert på lineærtilpasning av kun fire punkter er høyst diskutabel. En nærmere sammenlikning av data oppnådd i denne oppgaven og tidligere eksperimentelle verdier er derfor vist i figur 8.2b. Figuren viser de teoretiske hydratiseringsentalpiene for de fire udopede ABO_3 -perovskittene, samt den vektete, eksperimentelle hydratiseringsentalpien for PbZrO_3 (med 2 mol% Pb-vakanser) plottet sammen med eksperimentelle verdier for i overkant av 40 ABO_3 -perovskitter. Plottet er tilsvarende plottet presentert av Norby et al. [2], sett bort fra absoluttverdien av ΔX_{B-A} . Av figuren fremgår det at verdiene for PbZrO_3 til en viss grad sammenfaller med korrelasjonen. Dette indikerer at antagelsen om at korrelasjonsparameteren er $|\Delta X_{B-A}|$ i stedet for ΔX_{B-A} er plausibel. Plottet med $|\Delta X_{B-A}|$ gir i tillegg et lavere standardavvik enn plottet med toleransefaktoren som korrelasjonsparameter, hvilket styrker korrelasjonens validitet.

Kvalitativt kan korrelasjonen mellom ΔH_{hydr} og $|\Delta X_{\text{B-A}}|$ forklares med at forskjellen i elektronegativitet mellom kationen på B- og A-plass, kan sees på som et mål på ladningstettheten på oksygenionene i gitteret. Ladningstettheten på oksygenionene er igjen et mål på deres basisitet, og igjen materialets affinitet for protoner. Med andre ord gir to relativt like elektronegative kationer den høyeste ladningstettheten på oksygenionene (mest basiske), og følgelig størst affinitet for protoner. Dette resulterer igjen i de mest stabile $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ -defektene og altså de mest eksoterme reaksjonene. Endringen motvirkes derimot av den økende stabiliteten av oksygenvakanser i samme retning. Den relativt store spredningen i plottet kan muligens forklares med det faktum at hydratiseringsentalpiene til en viss grad også korrelerer med toleransefaktoren for perovskittene. Denne gjenspeiler forholdet mellom radiusen til de ulike kationene i strukturen, og igjen avviket fra den kubiske perovskittstrukturen. Signifikant avvik fra den kubiske strukturen er blitt vist å stabilisere de protoniske defektene gjennom dannelsen av interoktaedriske hydrogenbindinger. Det synes også som stabiliteten av oksygenvakanser kan relateres til toleransefaktoren. Ettersom toleransefaktoren og $|\Delta X_{\text{B-A}}|$ er korrelerte parametere, finnes det muligens bedre korrelasjoner til hydratiseringsentalpien for perovskitter i form av balanserte kombinasjoner av disse.

8.6 Videre arbeid

Denne oppgaven viser at PbZrO_3 tar opp hydrogen i form av protoner ved moderate temperaturer, i tråd med tidligere degraderingsstudier av $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. De målte kapasitansene for PbZrO_3 i denne oppgaven er derimot ikke tilstrekkelige for bestemmelse av protonenes innvirkning på materialets dielektriske egenskaper. Mer nøyaktige kapasitansmålinger på PZT i fuktig, oksiderende atmosfære kan derfor utføres for å studere dette nærmere. Bruk av $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ som protonkilde bør være en sikker måte å kun studere protoners innvirkning på de ferroelektriske egenskaper, uten å samtidig redusere Pb^{2+} , slik som kan være tilfelle ved bruk av $\text{H}_2(\text{g})$.

DFT-baserte *ab initio*-beregninger utprøvd på fire AZrO_3 -perovskitter viser at slike beregninger effektivt kan benyttes som et svart-boks-verktøy for bestemmelse av eksempelvis hydratiseringsentalpier for perovskitter. Beregningene indikerte også mulige korrelasjoner mellom hydratiseringsentalpien, og igjen dannelsesenergien for protoner og oksygenvakanser, og ulike materialspesifikke parametere. En naturlig fortsettelse av denne oppgaven vil derfor være tilsvarende beregninger på andre liknende perovskitter. Eksempelvis bør en studie av ATiO_3 ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}$,

Ba, Pb) kunne gi svar på strukturelle effekters påvirkning på dannelsesenergien for $\text{OH}_\text{O}^\bullet$. Perovskittene i denne serien er alle perfekt kubiske, eller tetragonale, og følgelig bør ingen O-O-avstander være 'unormalt' korte, slik som er tilfelle i ortorombiske perovskitter. Videre bør også effekten av substitusjon av B-kationen studeres, eksempelvis ved studier av CaBO_3 (B=Ti, Zr, Hf) eller BaBO_3 (B= Ti, Zr, Ce).

Kapittel 9

Konklusjon

Med bakgrunn i de eksperimentelle resultater oppnådd i oppgaven, kan det konkluderes med at keramiske prøver av PbZrO_3 domineres Pb- og O-vakanser dannet under varmebehandling av materialet. I fuktig atmosfære hydratiseres materialet, slik at Pb-vakansene delvis kompenseres av protoner. Basert på kurvetilpasning av $p_{\text{H}_2\text{O}}$ -avhengigheter for udopet PbZrO_3 , ble hydratiseringsentalpien, ΔH_{hydr} , bestemt til $-103 \pm 13 \text{ kJ mol}^{-1}$. Altså inneholder materialet protoner til moderate temperaturer.

Videre er PbZrO_3 en blandet elektronisk og ionisk leder. Ved høyere temperaturer og høye p_{O_2} er materialets ledningsevne fullstendig dominert av elektronhull, mens det ved lavere p_{O_2} observeres et større ionisk bidrag fra oksygenioner. Ved lavere temperaturer i fuktig atmosfære observeres også et markant bidrag fra protoner.

Ved hjelp av DFT-baserte *ab initio*-beregninger ble hydratiseringsentalpien for PbZrO_3 og de tre jordalkalieperovskittene CaZrO_3 , SrZrO_3 og BaZrO_3 bestemt til henholdsvis -75 kJ mol^{-1} , -147 kJ mol^{-1} , -120 kJ mol^{-1} og -66 kJ mol^{-1} . Avviket fra eksperimentelle resultater ansees som akseptabelt, og det kan konkluderes med at denne typen beregninger effekt kan benyttes som et svart-boks-verktøy for bestemmelse av eksempelvis hydratiseringsentalpier for perovskitter

De teoretiske verdiene, samt den eksperimentelle verdien for PbZrO_3 viser at hydratiseringsentalpien for ABO_3 -perovskitter hovedsakelig korrelerer med absoluttverdien av forskjellen i elektronegativitet mellom B- og A-kationet, $|\Delta X_{\text{B-A}}|$. Denne parameteren bestemmer ladningstettheten på oksygenionene i gitteret, og igjen materialets affinitet for protoner. Spredningen i korrelasjonen kan forklares med at stabiliteten av protoner og oksygenvakanser i tillegg avhenger av forholdet mellom størrelsen på de ulike kationene og igjen avviket fra den perfekte, kubiske

perovskittstrukturen.

Referanser

- [1] K.D. Kreuer. Proton-Conducting Oxides. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 33:333–359, 2003.
- [2] T. Norby, M. Widerøe, R. Glöckner og Y. Larring. Hydrogen in oxides. *Dalton Trans.*, side 3012–3018, 2004.
- [3] K.D. Kreuer. Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability perovskite-type oxides. *Solid State Ionics*, 125:285–302, 1999.
- [4] B. Jaffe, W.R. Cook og H. Jaffe. *Piezoelectric Ceramics*, kapittel 7. Academic press, London/New York, 1971.
- [5] K. Kushida-Abdelghafar, H. Miki, Y. Fujisaki og K. Torii. Electrode-induced degradation of $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT) polarization hysteresis characteristics in Pt/PZT/Pt ferroelectric thin-film capacitors. *Appl. Phys. Lett.*, 69(21):3188–3190, 1996.
- [6] Y. Shimamoto, K. Kushida-Abdelghafar, H. Miki og Y. Fujisaki. H_2 damage of ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin-film capacitors - the role of catalytic and adsorptive activity of the top electrode. *Appl. Phys. Lett.*, 70(23):3096–3097, 1997.
- [7] S. Aggarwal, S.R. Perusse, C.W. Tipton, R. Ramesh, H.D. Drew, T. Venkatesan, D.B. Romero, V.B. Podobedov og A. Weber. Effect of hydrogen on $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ -based ferroelectric capacitors. *Appl. Phys. Lett.*, 73(14):1973–1975, 1998.
- [8] S. Aggarwal, S.R. Perusse, B. Nagaraj og R. Ramesh. Oxide electrodes as barriers to hydrogen damage of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ -based ferroelectric capacitors. *Appl. Phys. Lett.*, 74(20):3023–3025, 1999.
- [9] C.G. Van de Walle. Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide. *Phys. Rev. Lett.*, 85(5):1012–1015, 2000.

- [10] C.G. Van de Walle og J. Neugebauer. Hydrogen in semiconductors. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 36:179–198, 2006.
- [11] M.E. Björketun, P.G. Sundell og G. Wahnström. Structure and thermodynamic stability of hydrogen interstitials in BaZrO₃ perovskite oxide from density functional calculations. *Faraday Discuss.*, 134:247–265, 2007.
- [12] P. Kofstad og T. Norby. Defects and Transport in Crystalline Solids. Compendium for the advanced level course Defect Chemistry and Reactions in Solids KJM 5120, Februar 2006.
- [13] F.A. Kröger og H.J. Vink. *Solid State Physics*. Academic Press, New York, 1956.
- [14] V.V. Prisedsky, V.I. Shishkovsky og V.V. Klimov. High-temperature electrical conductivity and point defects in lead zirconate-titanate. *Ferroelectrics*, 17:465–468, 1978.
- [15] R.L. Holman og R.M. Fulrath. Intrinsic nonstoichiometry in the lead zirconate-lead titanate system determined by Knudsen effusion. *J. Appl. Phys.*, 44(12):5227–5236, 1973.
- [16] R.D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst. A*, 32(5):751–767, 1976.
- [17] S. Roberts. Dielectric Properties of Lead Zirconate and Barium-Lead Zirconate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 33(2):63–66, 1950.
- [18] G. Shirane, E. Sawaguchi og Y. Takagi. Dielectric properties of Lead Zirconate. *Phys. Rev.*, 84(3):476–483, 1951.
- [19] R. Tilley. *Understanding Solids*, kapittel 11. John Wiley & Sons, 2004.
- [20] S.M. Haile, G. Staneff og K.H. Ryu. Non-stoichiometry, grain boundary transport and chemical stability of proton conducting perovskites. *J. Mat. Sci.*, 36:1149–1160, 2001.
- [21] J.R. Macdonald. *Impedance Spectroscopy; Theory, Experiment, and Applications*. A John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [22] T. Jacobsen, B.Zachau-Christiansen, L. Bay og S. Skaarup. SOFC Cathode Mechanisms. I *Proceedings of the 17th Risø International Symposium on Materials Science: High Temperature Electrochemistry: Ceramics and Metals*, side 29–40, 1996.

- [23] S.M. Haile, D.L. West og J.C. Campbell. The role of microstructure and processing on the proton conducting properties of gadolinium-doped barium cerate. *J. Mat. Res.*, 13(6):1576–1595, 1998.
- [24] W. Koch og M.C. Holthausen. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH, 2. utgave, 2001.
- [25] M. Born og R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 84:457–484, 1927.
- [26] J. Martinez, C.E. Mohn, S. Stølen og R. Søndena. What can a 'quantum black-box' do for the inorganic thermochemist? *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8:2036–2039, 2006.
- [27] P. Hohenberg og W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B*, 136(3):864–871, 1964.
- [28] W. Kohn og L.J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev. A*, 140(4):1133–1138, 1965.
- [29] Y. Wang og J.P. Perdew. Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-wave-vector and high-density scaling. *Phys. Rev. B*, 44(24):13298–13307, 1991.
- [30] J.P. Perdew, K. Burke og M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18):3865–3868, 1996.
- [31] M. Björketun. *Hydrogen in oxides: a density-functional study of thermodynamic and kinetic aspects*. Doktorgradsoppgave, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sverige, 2007.
- [32] E. Sawaguchi, H. Maniwa og S. Hoshino. Antiferroelectric Structure of Lead Zirconate. *Phys. Rev.*, 83(5):1078, 1951.
- [33] F. Jona, G. Shirane, F. Mazzi og R. Pepinsky. X-Ray and Neutron Diffraction Study of Antiferroelectric Lead Zirconate, PbZrO_3 . *Phys. Rev.*, 105(3):849–856, 1957.
- [34] H. Fujishita, Y. Shiozaki, N. Achiwa og E. Sawaguchi. Crystal Structure Determination of Antiferroelectric PbZrO_3 . *J. Phys. Soc. Jpn.*, 51(11):3583–3591, 1982.
- [35] D.L. Corker, A.M. Glazer, J. Dec, K. Roleder og R.W. Whatmore. A Re-Investigation of the Crystal Structure of the Perovskite PbZrO_3 by X-ray and Neutron Diffraction. *Acta Cryst. B*, 53(1):135–142, 1997.

- [36] S. Teslic og T. Egami. Atomic Structure of PbZrO_3 Determined by Pulsed Neutron Diffraction. *Acta Cryst. B*, 54(6):750–765, 1998.
- [37] H. Fujishita, Y. Ishikawa, S. Tanaka, A. Ogawaguchi og S. Katano. Crystal Structure and Order Parameters in the Phase Transition of Antiferroelectric PbZrO_3 . *J. Phys. Soc. Jpn.*, 72(6):1426–1435, 2003.
- [38] S. Aoyagi, Y. Kuroiwa, A. Sawada, H. Tanaka, J. Harada, E. Nishibori, M. Takata og M. Sakata. Direct Observation of Covalency between O and Disordered Pb in cubic PbZrO_3 . *J. Phys. Soc. Jpn.*, 71(10):2352–2356, 2002.
- [39] Z. Ujma og J. Handerek. Phase Transitions and Spontaneous Polarization in PbZrO_3 . *Phys. Stat. Sol.*, 28:489, 1975.
- [40] Z. Ujma. Dielectric properties and phase transitions in PbZrO_3 with oxygen vacancies. *Phase Trans.*, 4:169–181, 1984.
- [41] Z. Ujma og Handerek. Electric Properties of PbZrO_3 -monocrystals. *Acta Phys. Pol. A*, 53(5):665–669, 1972.
- [42] M. Pisarski, Z. Ujma og J. Handerek. The influence of hydrostatic pressure on phase transitions in PbZrO_3 with Pb and O-vacancies. *Phase Trans.*, 4(3):157–167, 1984.
- [43] K. Roleder, J. Handerek, Z. Ujma og A. Kania. Problem of the transient phase between the paraelectric and the antiferroelectric phase in PbZrO_3 . *Ferroelectrics*, 70(1):181–190, 1986.
- [44] Z. Ujma, D. Dmytrow og J. Handerek. The intermediate ferroelectric phase in PbZrO_3 with high concentration of defects. *Ferroelectrics*, 81(1):107–110, 1988.
- [45] H. Fujishita og S. Hoshino. A Study of Structural Phase Transitions in Antiferroelectric PbZrO_3 by Neutron Diffraction. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 53(1):226–234, 1984.
- [46] M.V. Rane, A. Navrotsky og G.A. Rossetti jr. Enthalpies of Formation of Lead Zirconate Titanate (PZT) solid solutions. *J. Solid State Chem.*, 161(2):402–409, 2001.
- [47] E. Takayama-Muromachi og A. Navrotsky. Energetics of compounds $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ with the perovskite structure. *J. Solid State Chem.*, 72(2):244–256, 1988.

- [48] J. Handerek. Dielectric Absorption Phenomena and Electric Conduction Anomaly in Polycrystalline PbZrO_3 -samples. *Acta Phys. Pol.*, 31(4):613–631, 1967.
- [49] Z. Ujma, J. Olech og Z. Wróbel. Thermoelectric Effect in Semiconductive PbZrO_3 . *Acta Phys. Pol. A*, 41:179–185, 1972.
- [50] Z. Ujma, D. Dmytrów og M. Pawelczyk. Structure and electrical properties of PbZrO_3 doped with Nb_2O_5 . *Ferroelectrics*, 120:211–224, 1991.
- [51] M.V. Raymond og D.M. Smyth. Defects and transport in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$. *Int. Ferroelectrics*, 144(1):129–135, 1993.
- [52] M.V. Raymond og D.M. Smyth. Defect Chemistry and transport properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$. *Int. Ferroelectrics*, 4:145–154, 1994.
- [53] W.L. Warren, B.A. Tuttle, P.J. McWhorter, F.C. Rong og E.H. Poindexter. Identification of paramagnetic Pb^{3+} defects in lead zirconate titanate ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 62(5):482–483, 1993.
- [54] M.V. Raymond og D.M. Smyth. Nonstoichiometry, Defects and Charge Transport in PZT. I O. Auciello og R. Waser, redaktør, *Science and Technology of Electroceramic Thin Films*, side 315–325, 1995.
- [55] M.V. Raymond og D.M. Smyth. Defects and Charge Transport in Perovskite Ferroelectrics. *J. Phys. Chem. Solids*, 57(10):1507–1511, 1996.
- [56] B.A. Boukamp, M.T.N. Pham, D.H.A. Blank og H.J.M. Bouwmeester. Ionic and electronic conductivity in lead-zirconate titanate (PZT). *J. Phys. Chem. Solids*, 170:239–254, 2004.
- [57] G. Weber, S. Kapphan og M. Wöhlecke. Spectroscopy of the O-H and O-D stretching vibrations in SrTiO_3 under applied electric field and uniaxial stress. *Phys. Rev. B*, 34(12):8406–8417, 1986.
- [58] N. Ikarashi. Analytical transmission electron microscopy of hydrogen-induced degradation in ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ on a Pt electrode. *Appl. Phys. Lett.*, 73(14), 1998.
- [59] J. Lee og S. Joo. Role of grain boundaries on hydrogen-induced degradation in lead zirconate. *Appl. Phys. Lett.*, 81(17):3230–3232, 2002.
- [60] S. Aggarwal, S.R. Perusse, C.J. Kerr, R. Ramesh, D.B. Romero, J.T. Evans, L. Boyer og G. Velasquez. Recovery of forming gas damaged $\text{Pb}(\text{Nb,Zr,Ti})\text{O}_3$. *Appl. Phys. Lett.*, 76(7):918–920, 2000.

- [61] C.H. Park og D.J. Chadi. Effect of Interstitial Hydrogen Impurities on Ferroelectric Polarization in PbTiO_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 84(20):4717–4720, 2000.
- [62] A. Stashans og R. Rivera. H-Doped PbTiO_3 : Structure and Electronic Properties. *Int. J. Quant. Chem.*, 107(6):1508–1513, 2007.
- [63] K. Xiong og J. Robertson. Hydrogen-induced defects and degradation in oxide ferroelectrics. *Appl. Phys. Lett.*, 85(13):2577–2579, 2004.
- [64] C.G. Van de Walle og J. Neugebauer. Universal alignment of hydrogen levels in semiconductors, insulators and solutions. *Nature*, 423:626–628, 2003.
- [65] T. Norby og Y. Larring. Concentration and transport of protons in oxides. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2(5):593–599, 1997.
- [66] T. Takahasi og H. Iwahara. Solid-State ionics: protonic conduction in perovskite type oxide solid solutions. *Revue de chimie minérale*, 17(4):243–253, 1980.
- [67] K.D. Kreuer. On the development of protonconducting materials for technological applications. *Solid State Ionics*, 97:1–15, 1997.
- [68] K.D. Kreuer, St. Adams, W. Münch, A. Fuchs, U. Klock og J. Maier. Proton conducting alkaline earth zirconates and perovskites for high drain electrochemical applications. *Solid State Ionics*, 145:295–306, 2001.
- [69] J.B. Smith. Protonledningsevne i indium- og ytterbiumdopede jordalkaliezirkonater. Hovedfagsoppgave, Universitetet i Oslo, 1998.
- [70] T. Schober, F. Krug og W. Schilling. Criteria for the application of high temperature proton conductors in SOFCs. *Solid State Ionics*, 97:369–373, 1997.
- [71] A. Ahtee, M. Ahtee, A.M. Glazer og A.W. Hewat. The Structure of Orthorhombic SrZrO_3 by Neutron Powder Diffraction. *Acta Cryst. B*, 32(12):3243–3246, 1976.
- [72] H.J.A. Koopmans, G.M.H. van de Velde og P.J. Gellings. Powder neutron diffraction study of the perovskites CaTiO_3 and CaZrO_3 . *Acta Cryst. C*, 39(10):1323–1325, 1983.
- [73] B.J. Kennedy, C.J. Howard og B.C. Chakoumakos. High-temperature phase transitions in SrZrO_3 . *Phys. Rev. B*, 59(6):4023–4027, 1999.

- [74] A. Rabenau. Perowskit- und Fluoritphasen in den Systemen $\text{ZrO}_2\text{-LaO}_{1.5}\text{-MgO}$ und $\text{ZrO}_2\text{-LaO}_{1.5}\text{-CaO}$. *ZAAC*, 288:221–234, 1956.
- [75] I. Levin, T.G. Amos, S.M. Bell, L. Farber, T.A. Vanderah, R.S. Roth og B.H. Toby. Phase equilibria, crystal structures, and dielectric anomaly in the $\text{BaZrO}_3\text{-CaZrO}_3$ system. *J. Solid State Chem.*, 175(2):170–181, 2003.
- [76] N. Sata, K. Hiramoto, M. Ishigame, S. Hosoya, N. Niimura og S. Shin. Site identification of protons in SrTiO_3 : Mechanism for large protonic conduction. *Phys. Rev. B*, 54(22):15795–15799, 1996.
- [77] R. Hempelmann, M. Soetratmo, O. Hartmann og R. Wäppling. Muon diffusion and trapping in proton conducting oxides. *Solid State Ionics*, 107(3):269–280, 1998.
- [78] W. Münch, G. Seifert, K. D. Kreuer og J. Maier. A quantum molecular dynamics study of the cubic phase of BaTiO_3 and BaZrO_3 . *Solid State Ionics*, 97(1):39–44, 1997.
- [79] C. Shi, M. Yoshino og M. Morinaga. First-principles study of protonic conduction in In-doped AZrO_3 ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). *Solid State Ionics*, 176:1091–1096, 2005.
- [80] C. Shi og M. Morinaga. Doping Effect on Proton Incorporation and Conduction in SrZrO_3 . *J. Comput. Chem.*, 27(6):711–718, 2006.
- [81] M. Yoshino, Y. Liu, K. Tatsumi, I. Tanaka, M. Morinaga og H. Adachi. Energetics of Hydrogen States in SrZrO_3 . *Mat. Trans.*, 43(7):1444–1450, 2002.
- [82] P.G. Sundell, M.E. Björketun og G. Wahnstrom. Thermodynamics of doping and vacancy formation in BaZrO_3 perovskite oxide from density functional calculations. *Phys. Rev. B*, 73(10):104–112, 2006.
- [83] Y.S. Rao og C.S. Sunandana. Low-temperature synthesis of lead zirconate. *J. Mat. Sci. Lett.*, 11:595–597, 1992.
- [84] NorECs. Webside, Februar 2006. <http://www.norecs.com/probostat.htm>.
- [85] T. Norby og P. Kofstad. Electrical Conductivity and Defect Structure of Y_2O_3 as a Function of Water Vapor Pressure. *J. Am. Ceram. Soc.*, 67(12):786–792, 1984.
- [86] F. Tyholdt. Elektrisk ledningsevne og defektstruktur i Sr-substituert LaPO_4 . Hovedfagsoppgave, Universitetet i Oslo, 1999.

- [87] *ProboStat*TM *Manual*, Januar 2007.
- [88] G. Kresse og J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals. *Phys. Rev. B*, 48(17):13115–13118, 1993.
- [89] G. Kresse og J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54(16):11169–11186, 1996.
- [90] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias og J.D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64(4):1045–1097, 1992.
- [91] C. Kittel. *Introduction To Solid State Physics*, kapittel 7. John Wiley & Sons, Inc, 8. utgave, 2005.
- [92] H.J. Monkhorst og J.D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13(12):5188–5192, 1976.
- [93] P.E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50(24):17953–17979, 1994.
- [94] S.B. Zhang og J.E. Northrup. Chemical potential dependence of defect formation energies in GaAs: Application to Ga self-diffusion. *Phys. Rev. Lett.*, 67(17):2339–2342, 1991.
- [95] C.G. Van de Walle, D.B. Laks, G.F. Neumark og S.T. Pantelides. First-principles calculations of solubilities and doping limits: Li, Na, and N in ZnSe. *Phys. Rev. B*, 47(15):9425–9434, Apr 1993.
- [96] R.M. Nieminen. *Theory of Defects in Semiconductors*, bind 104, kapittel Supercell Methods for Defect Calculations, side 29–68. Springer Berlin / Heidelberg, 2007.
- [97] R.P. Messmer og G.D. Watkins. Linear Combination of Atomic Orbital-Molecular Orbital Treatment of the Deep Defect Level in a Semiconductor: Nitrogen in Diamond. *Phys. Rev. Lett.*, 25(10):656–659, 1970.
- [98] S. Ögüt, H. Kim og J.R. Chelikowsky. Ab initio cluster calculations for vacancies in bulk Si. *Phys. Rev. B*, 56(18):11353–11356, 1997.
- [99] G.A. Baraff og M. Schlüter. New self-consistent approach to the electronic structure of localized defects in solids. *Phys. Rev. B*, 19(10):4965–4979, 1979.

- [100] A. Kuwabara og I. Tanaka. First Principles Calculation of Defect Formation Energies in Sr- and Mg-Doped LaGaO₃. *J. Phys. Chem.*, 108(26):9168–9172, 2004.
- [101] A.F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan og C.G Van de Walle. First-principles study of native point defects in ZnO. *Phys. Rev. B*, 61(22):15019–15027, 2000.
- [102] S.B. Zhang, S. Wei, A. Zunger og H. Katayama-Yoshida. Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor. *Phys. Rev. B*, 57(16):9642–9656, 1998.
- [103] T. Mattila og A. Zunger. Deep electronic gap levels induced by isovalent P and As impurities in GaN. *Phys. Rev. B*, 58(3):1367–1373, 1998.
- [104] S. Stølen og T. Grande. *Chemical thermodynamics of materials: microscopic and macroscopic aspects*, kapittel 7. John Wiley & Sons, 2003.
- [105] R.J. Hill og L.M.D. Cranswick. International Union of Crystallography. Commission on Powder Diffraction. Rietveld refinement round robin. II. Analysis of monoclinic ZrO₂. *J. Appl. Cryst.*, 27(5):802–844, 1994.
- [106] P. Boher, P. Garnier, J.R. Gavarri og A.W. Hewat. Monoxyde quadratique PbO alpha (I): Description de la transition structurale ferroelastique. *J. Solid State Chem.*, 57:343–350, 1985.
- [107] D.J. Singh. Structure and energetics of antiferroelectric PbZrO₃. *Phys. Rev. B*, 52(17):12559–12563, 1995.
- [108] J. Robertson. Band offsets of wide band gap oxides and implications for future electronic devices. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 18(3):1785–1791, 2000.
- [109] S. Piskunov, A. Gopeyenko, E.A. Kotomin, Y.F. Zhukovskii og D.E. Ellis. Atomic and electronic structure of perfect and defective PbZrO₃ perovskite: Hybrid DFT calculations of cubic and orthorhombic phases. *Comp. Mat. Sci.*, 41:195–201, 2007.
- [110] B.A Boukamp. Equivalent Circuit for Windows, 2003. University of Twente.
- [111] C. Kjølseth, H. Fjeld, P.I Dahl, C. Estournès, R. Haugrud og T. Norby. Charge transport in grain boundaries of BaZrO₃ and BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}. Publiseres medio 2008.

- [112] J. Fleig og J. Maier. The Impedance of Ceramics with Highly Resistive Grain Boundaries: Validity and Limits of the Brick Layer Model. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19:693–696, 1999.
- [113] AISN Software Inc. TableCurve 2D for Windows, v4.06.
- [114] K. Kjølsest. Privat kommunikasjon, 2008.
- [115] Y. Larring og T. Norby. Protons in rare earth oxides. *Solid State Ionics*, 77:147–151, 1995.
- [116] T. Norby. Mulige korrelasjoner for ΔH_{hydr} for ABO_3 -perovskitter. Privat kommunikasjon, 2008.

Vedlegg A

Kurvetilpasning av pH₂O-avhengigheter

Dette vedlegget inneholder utledninger av de defektkjemiske ligninger som er benyttet i kurvetilpasning av $p_{\text{H}_2\text{O}}$ -avhengighetene for udopet PbZrO_3 .

I denne modellen antas det at totalledningsevnen er dominert av elektronhull ved høyere temperaturer:

$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_{\text{h}} = F u_{\text{h}} p \quad (\text{A.1})$$

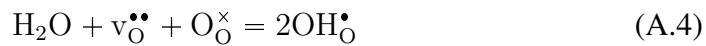
der u_{h} er mobiliteten og p er konsentrasjonen av elektronhull, mens F er Faradays konstant. Den fullstendige elektronøytraliteten er gitt ved:

$$p + 2[\text{v}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + [\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}] = 2[\text{v}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}] = [\text{Acc}^{\prime}] \quad (\text{A.2})$$

Videre antas det at elektronhullene er minoritetsdefekter, slik at den fullstendige elektronøytraliteten kan forenkles til:

$$2[\text{v}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + [\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}] = [\text{Acc}^{\prime}] \quad (\text{A.3})$$

Konsentrasjonen av oksygenvakanser og protoner kan relateres til hverandre gjennom hydratiseringslikevekten:



$$K_{\text{hydr}} p_{\text{H}_2\text{O}} [\text{v}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] [\text{O}_{\text{O}}^{\times}] = [\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}]^2 \quad (\text{A.5})$$

Ved å kombinere uttrykket for konsentrasjonen av protoner (likning A.5) med elektronøytraliteten (likning A.3) fås følgende sammenheng:

$$K_{\text{hydr}} p_{\text{H}_2\text{O}} [\text{v}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] [\text{O}_{\text{O}}^{\times}] = \left([\text{Acc}^{\prime}]^2 - 4[\text{Acc}^{\prime}][\text{v}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + 4[\text{v}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]^2 \right) \quad (\text{A.6})$$

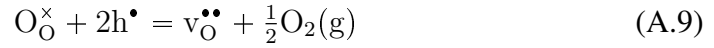
hvilket ved omarrangering gir:

$$[v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]^2 - \left([Acc'] + \frac{1}{4} K_{\text{hydr}} p_{\text{H}_2\text{O}} [O_{\text{O}}^{\times}] \right) [v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + \frac{1}{4} [Acc']^2 \quad (\text{A.7})$$

Løst med hensyn på konsentrasjonen av oksygenvakanser, fås følgende uttrykk:

$$[v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{2} [Acc'] + \frac{1}{8} K_{\text{hydr}} p_{\text{H}_2\text{O}} [O_{\text{O}}^{\times}] \pm \frac{1}{2} \sqrt{\left([Acc'] + \frac{1}{4} K_{\text{hydr}} p_{\text{H}_2\text{O}} [O_{\text{O}}^{\times}] \right)^2 - [Acc']^2} \quad (\text{A.8})$$

Konsentrasjonen av elektronhull kan igjen finnes ved å kombinere dette uttrykket med likevektsuttrykket for dannelsen av oksygenvakanser:



Ettersom det antas at elektronhullene er lokalisert på Pb^{2+} [51, 52], kan konsentrasjonen av elektronhullene uttrykkes ved:

$$\frac{p}{[\text{Pb}_{\text{Pb}}^{\times}]} = K_{v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}^{-1/2} [O_{\text{O}}^{\times}]^{-1/2} p_{\text{O}_2}^{1/4} [v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]^{1/2} \quad (\text{A.10})$$

p-ledningsevnen finnes følgende ved innsetting av dette i likning A.1:

$$\sigma_h = F u_h K_{v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}^{-1/2} [O_{\text{O}}^{\times}]^{-1/2} [\text{Pb}_{\text{Pb}}^{\times}] p_{\text{O}_2}^{1/4} [v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]^{1/2} \quad (\text{A.11})$$

Dette kan igjen skrives som:

$$\sigma_h = F \rho_m u_h K_{v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}^{-1/2} p_{\text{O}_2}^{1/4} [O_{\text{O}}^{\times}]^{-1/2} [v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]^{1/2} \quad (\text{A.12})$$

der ρ_m er den molare tettheten til PbZrO_3 og der $[v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ er gitt ved likning A.8. For små defektkonsentrasjoner kan det videre antas at $[O_{\text{O}}^{\times}] = 3$. Slik likningene nå er skrevet, inneholder de fire ukjente parametre, mobiliteten for elektronhullene, u_h , akseptorkonsentrasjonen $[Acc']$, samt likevektskonstantene for dannelsen av oksygenvakanser, $K_{v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}$ og for hydratiseringsreaksjonen, K_{hydr} . $p_{\text{H}_2\text{O}}$ -avhengighetene ble først forsøkt tilpasset med alle parametrene som frie, hvilket resulterte i fullstendig korrelerte parametre. Ettersom likevektskonstanten for hydratiseringsreaksjonen er den interessante parameteren i denne oppgaven, ble denne holdt separert fra de andre parametrene. $[Acc']$ ble holdt konstant i hver tilpasning, mens de to resterende parametrene ble samlet i en 'samleparameter', $\sigma_s = u_h K_{v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}^{-1/2}$.

Vedlegg B

Impedansberegning med CW-modell

Dette vedlegget inneholder C++-programmet benyttet for beregning av temperaturavhengigheter for σ_{tot} , σ_{kg} og σ_{bulk} , samt impedansspektre ut fra de tilpassede parametrene for CW-modellen.

```
#include <cmath>
#include <iostream>
#include <fstream>
#include <iomanip>
#include "lib.cpp"
#include <string>

using namespace std;

ofstream ofile;
ifstream ifile;

void Conductance();
void Print();
void Impedance();

double G01,G02,H1,H2,K1,K2,T01,T02, *x, *T, Z_re, Z_im
      , *G_tot, *G1, *G2;
int n_temp;

int main(int argc, char* argv[])
{
```

```
char *utfil;
char utfil_is[15];
char *innfil;
int choice =0;

if (argc <= 1) {
    cout << endl;
    cout <<"Bad Usage: " <<argv[0]<< "Give either
        output file , or output file + input file as
        argument!" <<endl;
    exit(1);
} else if (argc>2){
    utfil = argv[1];
    innfil = argv[2];

    cout <<"This program will generate a temperature
        ramp or impedance spectra , ";
    cout <<"based on the 'Curie–Weiss impedance model',
        assuming the "endl;
    cout <<"sample is in a paraelectric temperature
        regime."<<endl;
    cout <<"In order to do so, you need to define some
        variables: " <<endl<<endl;

    cout << "The infile must have the variables in the
        following order: G_0–1, G_0–2";
    cout << "H1, H2, K1, K2, T01, T02"<<endl;

    //Reading stuff from infile
    ifile.open(innfil);
    ifile >> G01 >> G02 >> H1>>H2>>K1>>K2>>T01>>T02;

} else {
    cout <<"This program will generate a temperature
        ramp or impedance spectra , ";
    cout <<"based on the 'two circuit elements
        impedance model', assuming the "<<endl;
    cout <<"sample is in a paraelectric temperature
        regime."<<endl;
    cout <<"In order to do so, you need to define some
        variables: " <<endl<<endl;
```

```
    cout <<"G_0-1 (eg. G_0-bulk): ";
    cin >> G01;

    cout <<"G_0-2 (eg. G_0-gb): ";
    cin >>G02;

    cout <<"H1 (eg. activation energy , bulk): ";
    cin >> H1;
    cout <<"H2 (eg. activation energy , gb): ";
    cin >> H2;

    cout <<"K1 (area specific Curie-constant , eg.
        K_bulk): ";
    cin >> K1;
    cout <<"K2 (eg. K_gb): ";
    cin >> K2;

    cout <<"T01 (Curie-temperature , eg. T_C-bulk): ";
    cin >> T01;
    cout <<"T02 (eg. T_C-gb): ";
    cin >> T02;
}

while (choice !=3) {
    cout << "Choose one of the following alternatives:
        " <<endl;
    cout << "1. Generate a temperature ramp for a
        given temperature regime" << endl;
    cout << "2. Generate an impedance spectrum for a
        given temperature" <<endl;
    cout << "3. Exit" <<endl;
    cout << "Choice: ";
    cin >> choice;

    if (choice==1) {
        Conductance();
        ofile.open(utfil);
        Print();
        ofile.close();
    }
}
```

```
        if (choice==2) {
            cout << "Give the desired file name if the
                impedance spectrum: ";
            cin >> utfil_is;

            ofile.open( utfil_is );
            Impedance();
            ofile.close();
        }
    }

    delete [] x;
    delete [] G_tot;
    delete [] T;
    return 0;
}

// Calculate impedance/admittance as a function of
// temperature at a given frequency
void Conductance() {
    int max_temp, min_temp;
    double B1,B2;

    double R = 8.3145; // Gas constant
    double omega = 2*3.14*1E4; //frequency
    double e0 = 8.854E-14; //vacuum permittivity NB F/cm

    cout << "Choose maximum temperature in kelvin: ";
    cin >> max_temp;

    cout << "Choose minimum temperature in kelvin: ";
    cin >> min_temp;

    n_temp = max_temp-min_temp+1;

    T = new double[n_temp];
    x = new double[n_temp];
    G_tot = new double[n_temp];
    G1 = new double[n_temp];
```



```
G2 = new double[n_temp];

for (int i = 0; i <n_temp; i++) {
    T[i] = min_temp+i;
    x[i] = 1/T[i];
}

for (int i = 0; i <n_temp; i+=1) {
    G1[i] = ((G01*x[i]*exp(-H1*x[i]/R)));
    B1 = (omega*e0*K1*(1/((1/x[i])-T01)));

    G2[i] = ((G02*x[i]*exp(-H2*x[i]/R)));
    B2 = (omega*e0*K2*(1/((1/x[i])-T02)));

    // total impedance
    Z_re = ((G1[i]/(pow(G1[i],2)+pow(B1,2)))+(G2[i]/(
        pow(G2[i],2)+pow(B2,2))));
    Z_im = ((B1/(pow(G1[i],2)+pow(B1,2)))+(B2/(pow(G2[
        i],2)+pow(B2,2))));

    // total conductance
    G_tot[i] = Z_re/(pow((Z_re),2)+pow((Z_im),2));
}

// Calculate the impedance as a function of frequency
// at a given temperature
void Impedance() {
    double temp;
    double B1,B2,G11,G22, omega;

    double R = 8.3145; // Gas constant
    double e0 = 8.85E-12; //Rel. permittivity

    cout << "Choose temperature in kelvin: ";
    cin >> temp;
    ofile << " f " << "      Z_re      " << "      Z_im
        " <<endl;

    // Calculates the impedance as a function of
    // frequency:
```

```
for (double i = 0.01; i<=5e6; i*=1.2) {
    omega = 2*3.14*i;

    // Individual admittances
    G11 = (G01*(1/temp)*exp(-H1*(1/(temp*R))));
    B1 = (omega*e0*K1*(1/(temp-T01)));

    G22 = (G02*(1/temp)*exp(-H2*(1/(temp*R))));
    B2 = (omega*e0*K2*(1/(temp-T02)));

    // Total impedance
    Z_re = ((G11/(pow(G11,2)+pow(B1,2)))+(G22/(pow(G22,2)+pow(B2,2))));
    Z_im = ((B1/(pow(G11,2)+pow(B1,2)))+(B2/(pow(G22,2)+pow(B2,2))));

    // Prints the impedance spectrum
    ofile << setprecision(4) << i << " ";
    ofile << setprecision(8) << Z_re << " " << Z_im << endl;
}

// Prints stuff for the temperature ramps
void Print() {
    ofile << " T          " << " G_t          " << " G_1 " << " G_2
          " << "          1/T          " << "          log(G)"<<endl
    ;

    for (int i =0; i<n_temp; i+=5) {
        ofile << setprecision(4) << T[i] << " ";
        ofile << setprecision(8) << G_tot[i] << " ";
        ofile << setprecision(8) << G1[i] << " ";
        ofile << setprecision(8) << G2[i] << " ";
        ofile << setprecision(8) << 1/T[i] << " ";
        ofile << setprecision(8) << log10(G_tot[i]) <<endl
        ;
    }
}
```

